This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06644713 1

3-VOR
Technisch-Ch.

Technisch-Chemisches Jahrbuch

1886—1887.

Ein Bericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie

vom April 1886 bis April 1887.

Herausgegeben

von

Dr. Rudolf Biedermann.

Neunter Jahrgang.

Mit 294 in den Text gedruckten Illustrationen.

Berlin.

Carl Heymanns Verlag.

1888.

INHALTS-VERZEICHNIS.

Seite

I. Gesetzgebung, Verordnungen u. s. w. 1
1. Patentgesuche auf Darstellung chemischer Stoffe 1
2. Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vom 5. Juli 1887 2
II. Eisen 5
A. Allgemeines 5
B. Analytisches 16
C. Technisches 21
1. Darstellung des Roheisens 21
2. Erzeugung des schmiedbaren Eisens 29
3. Verarbeitung des Eisens 38
III. Alkalimetalle, Magnesium und Aluminium 54
IV. Gold und Silber 60
V. Kupfer 71
VI. Blei 80
VII. Zink 83
VIII. Zinn 92
IX. Nickel und Kobalt 95
X. Mangan 97
XI. Antimon, Arsen, Quecksilber, Platin und Palladium 99
XII. Chlor, Brom, Jod 102
XIII. Schwefel, Schwefelsäure und andere Schwefelverbindungen . . . 104
XIV. Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure 117
XV. Soda 122
1. Kochsalz 122
2. Sulfat 123
3. Soda 123
4. Sodarückstände 127
5. Aetznatron und Verschiedenes 129
XVI. Kaliumverbindungen 134

Seite

XVII. Ammoniak 141
XVIII. Alkalische Erden 145
1. Baryt und Strontian 145
2. Kalk und Magnesia 152
XIX. Thonerde und Alaun 155
XX. Glas 158
1. Schmelzen und Chemie des Glases 158
2. Formgebung und Verzierung 161
XXI. Thonwaaren 167
1. Rohmaterialien, Vorbereitung derselben 167
2. Porcellan, Steingut, Steinzeug, Fayence, Töpfergeschirr . . 170
3. Feuerfeste Waaren 175
4. Ziegel 176
5. Dachziegel, Falzziegel, Röhren 179
6. Oefen 180
XXII. Cement 186
XXIII. Künstliche Steine 195
XXIV. Explosivstoffe 197
1. Schiesspulver 197
2. Schiesspulverähnliche Mischungen 200
3. Schiessbaumwolle 204
4. Nitroglycerinsprengstoffe 207
5. Knallquecksilber 210
6. Sprengtechnik 211
7. Analyse und Chemie der Sprengstoffe 212
Anhang: Zündhölzer 214
XXV. Leuchtstoffe 215
1. Petroleum 215
2. Steinkohlengas 221
3. Carburirtes Gas 230
4. Oelgas 231
5. Gas aus verschiedenen anderen Materialien 232
6. Gasbrenner und Apparate zum Reguliren, Zünden und Löschen von Gasflammen 232
7. Paraffin und Erdwachs 237
8. Intensives Licht 238
XXVI. Heizstoffe 239
1. Torf, Braun- und Steinkohle, Briquets 239
2. Coks 244
3. Heizgase 249
4. Feuerungsanlagen 258
XXVII. Zucker 266
1. Allgemeines 266

Seite
2. Rübenbau und Rübenernte 267
3. Reinigung der Rüben 269
4. Saftgewinnung 270
5. Saftreinigung (Scheidung und Saturation) 272
6. Filtration und Filterpressen 274
7. Knochenkohle 277
8. Verdampfapparate 279
9. Die Melasse und die Zuckergewinnung aus derselben . . 281
10. Herstellung und Verarbeitung von Rohzucker und raffinirtem Zucker 287
11. Reinigung der Abwässer 288
12. Die Untersuchungsmethoden 290
13. Allgemeines über Chemie der Rüben und des Rübenzuckers 296
Anhang: 1. Rohrzucker aus anderen Pflanzen 297
2. Sonstige Zuckerarten 298
XXVIII. Stärke und Stärkezucker 301
A. Stärke 301
B. Stärkezucker 305
Anhang: Stärke und Stärkezucker in den Vereinigten Staaten 308
XXIX. Wein 310
1. Die Rebe 310
2. Most 315
3. Wein 316
4. Rückstände und ihre Verwertung 319
XXX. Bier 320
1. Rohmaterialien 320
2. Mälzerei 322
3. Brauen und Kühlen 325
4. Gärung und Hefe 326
5. Kellerwesen 327
6. Untersuchung des Bieres 330
7. Nebenproducte 332
XXXI. Spiritus 335
1. Rohmaterial 335
2. Dämpfen 336
3. Maischen 337
4. Gärung 342
5. Untersuchung von Spiritus 344
6. Rückstände der Spiritusbereitung 345
7. Presshefefabrikation 347
XXXII. Fette, Harze, Seifen etc. 352
1. Fette, fette Oele und Wachs 352
2. Fettsäuren, Glycerin, Seifen, Kerzen 356

Seite

3. Harze, Kautschuk und Firnisse 360
4. Schmiermittel 362
XXXIII. Wasser 367
1. Meteorwasser 367
2. Tellurische Wasser 367
3. Wasserversorgung 371
4. Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke 372
5. Untersuchungsmethoden 375
6. Künstliche Mineralwässer 379
7. Abflusswässer 379
8. Eisbereitung und Kälteerzeugung 380
XXXIV. Nahrungsmittel 386
1. Milch 386
2. Butter und Käse 394
3. Fleischwaaren 401
4. Fette und Oele für Speisezwecke 404
5. Getreide, Mehl und Backwaaren 406
6. Honig 409
7. Fruchtsäfte 410
8. Spirituosen 410
9. Thee 412
10. Kaffee 412
11. Cacao und Chocolade 413
12. Gewürze 414
13. Pilze 417
14. Essig 417
15. Conservirung von Nahrungsmitteln 418
XXXV. Düngemittel, Abfälle, Desinfection 420
1. Düngemittel aus mineralischen und tierischen Stoffen . . 420
2. Städtische und gewerbliche Abfallstoffe 427
3. Analytische Verfahren 430
4. Desinfection 431
XXXVI. Gerberei 433
XXXVII. Leim 443
XXXVIII. Organische Säuren 445
XXXIX. Alkaloide 448
1. Sauerstofffreie Alkaloide 448
2. Sauerstoffhaltige Alkaloide 456
XL. Farbstoffe 461
A. Unorganische Farbstoffe und Anstriche 461
B. Pflanzenfarbstoffe 465
C. Künstliche organische Farbstoffe 466

Seite

1. Rohstoffe und Zwischenproducte 466
2. Triphenylmethanfarbstoffe 477
3. Phenolfarbstoffe 481
4. Azofarbstoffe 483
5. Saffranine, Induline, Methylenblau, Indol 492
6. Alizarin 499

XLI. Gespinnstfasern, Bleichen, Färben, Drucken 502
1. Allgemeines 502
2. Bleichen 503
3. Färben, Drucken und Beizen 503
4. Appretur 509

XLII. Papier 510
XLIII. Photographie 516
XLIV. Apparate 525
1. Zerkleinerungs-Apparate 525
2. Trockenvorrichtungen 526
3. Filtration und Extraction 526
4. Verdampfen, Destillation und Absorption 531
5. Centrifugen 536
6. Luftpumpen und Hygrometer 537
7. Thermometer, Wärmeregulatoren 538
8. Galvanische Elemente u. dgl. 540
9. Gaserzeugungsapparate 545
10. Analytische und optische Apparate 548
11. Verschiedene Apparate 552

XLV. Bücherschau 555
I. Physik 555
II. Chemie 559
III. Chemische Technologie 568
IV. Mineralogie, Geologie, Botanik 575
V. Verschiedenes 576

Namen-Register 578
Sachregister 599
Verzeichnis der Abkürzungen IX

VERZEICHNIS

der

in diesem Bande häufiger erwähnten Zeitschriften und deren Abkürzungen.

Allg. Br. u. H. Z.	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung.
Allg. Wein-Rev.	Allgemeine Weinrevue.
Allg. Weinz.	Allgemeine Weinzeitung.
Allg. Z. f. Bierbr. u. Malzf.	Allgemeine Zeitung für Bierbrauer und Malzfabrikation.
Amer. Bierbr.	Der amerikanische Bierbrauer.
Analyst.	The Analyst.
Am. Ch. J.	American Chemical Journal.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. Farmacol.	Annali die Chimica Farmacologica.
Ann. ind.	Annales industrielles.
Ann. min.	Annales des mines.
Arb. Kais. Ges.	Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie.
Bayr. Ind. Gew. Bl.	Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt.
Ber.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. Chem. Ind. Oesterr.	Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie.
Bg. u. H. Z.	Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
Botan. Centrbl.	Botanisches Centralblatt.
Brenn. Z.	Brennerei-Zeitung.
Brew. J.	The Brewer's Journal.
Bull. Mulh.	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. ch.	Bulletin de la Société chimique de Paris.
CBl. Agric. Ch.	Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie.
CBl. allg. Ges.	Centralblatt f. allgemeine Gesundheitspflege.
C. r.	Comptes-rendus de l'Académie des sciences.
Chem. CBl.	Chemisches Centralblatt.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie.
Chem. techn. Cent. Anz.	Chemisch technischer Centralanzeiger.
Chem. N.	Chemical News.
Chem. Z.	Chemiker-Zeitung.
Corps gras.	Les corps gras industriels.
D. landw. Pr.	Deutsche landwirtschaftliche Presse.
D. Med. Z.	Deutsche Medicinalzeitung.
D. T. u. Z. Z.	Deutsche Töpfer- und Ziegelerzeitung.
D. Viertelj. Schr. öff. Ges.-Pfl.	Deutsche Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
D. Zuckerind.	Die deutsche Zuckerindustrie.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal.
Eis.-Z.	Eisen-Zeitung.
Eng.	Engineering.
Eng. a. Min. J.	Engineering and Mining Journal.
Eulenberg's Viertelj.-Schr.	Eulenberg's Vierteljahresschrift für gerichtliche Medicin u. öffentliches Sanitätswesen.
Gaz. chim.	Gazetta chimica italiana.
Gerber.	Der Gerber.
Gerberztg.	Deutsche Gerberzeitung.
Ges.-Ing.	Gesundheits-Ingenieur (Rohrleger).
Glas. Ann.	Glaser's Annalen für Gewerbe und Bauwesen.
Glückauf.	Glückauf, Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
Hann. landw. Z.	Hannoversche landwirtschaftliche Zeitung.
Ind. Bl.	Industrie-Blätter.
Iron.	Iron.
Jahrb. f. B. u. H. W.	Jahrbuch für Berg- u. Hüttenwesen.
Jern. Kont. An.	Jern Kontorets Annaler.
J. d'agric.	Journal de l'agriculture.
J. d'agr. prat.	Journal d'agriculture pratique.
Journ. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industrie.
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung.
J. Gasbel. u. Wasservers.	Journal für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung.
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie.
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
Landw. Jahrb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher.

Landw.Vers.Stat.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
Milchz.	Milchzeitung.
Mitt. techn. Gew. Mus.	Mitteilungendes(Oesterr.) technologischen Gewerbemuseums.
Monatsh. Ch.	Monatshefte für Chemie.
N. Z. Rübenz.	Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.
Oe. Z.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.
Oe.-ung. B. Z.	Oesterreichisch-ungarische Brennereizeitung.
Oest. Z. Zuckerind.	Oesterreichische Zeitschrift für Zuckerindustrie.
Pap. Z.	Papierzeitung.
Pharm. Centr.	PharmaceutischeCentralhalle.
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal and Transactions.
Pharm. Ztg.	PharmaceutischeZeitung.
Pharm. Z. Russ.	Pharmaceutische Zeitung für Russland.
Pharm. Rundsch.	Pharmaceutische Rundschau.
Phot Corr.	Photographische Correspondenz.
Phot. Mitt.	Photographische Mitteilungen.
P. Z. f. Sp. u. Pr.	Populäre Zeitschrift für Spiritus- u. Presshefeindustrie.
Pol. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt.
Rep. an. Ch.	Repertorium der analytischen Chemie.
Rev. univ.	Revue universelle des mines, par de Cuyper.
Riv. vit. ed enol. it.	Rivista di viticoltura ed enologica italiana.
Rev. hyg.	Revue d'Hygiène.
Schweiz. W. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie.
Schillings J. f. Gasbel.	Schilling's Journal für Gasbeleuchtung.
Seiffabr.	Der Seifenfabrikant.
Sprechs.	Der Sprechsaal.
St. u. E.	Stahl und Eisen.
Sucr. ind.	Sucrerie indigène.
Thonind. Z.	Thonindustrie-Zeitung.
Verh. V. f. Gew.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen.
W. landw. V. Baden.	Wochenblatt des landwirtschaftlichen Vereins für Baden.
Weinl.	Die Weinlaube.
Weinbau.	Weinbau u. Weinhandel.
Wien. landw. Z.	Wiener landwirtschaftliche Zeitung.
Wochenschr. f. Br.	Wochenschrift für Brauer.
Z. landw. Gew.	Zeitschrift für das landwirtschaftliche Gewerbe.
Z. land.V.Hessen.	Zeitschrift des landwirtschaftlichen Vereins Hessen.
Z. oesterr. Ges. Met.	Zeitschrift der oesterreichischenGesellschaft für Meteorologie.
Z.Mineralw.Fabr.	Zeitschrift für Mineralwasser-Fabrikation.
Z. phys. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie.
Z. V. dt. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.
Z. Zuckerind.	Zeitschrift desVereins für die Zuckerrüben-Industrie des Deutschen Reichs (Stammer).
Z. anal. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. Bg. H. u. S. W.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate.
Z. f. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen.
D. P.	Deutsches Reichspatent.
Engl. P.	Englisches Patent.
Ver. St. P. u. s. w.	Vereinigte Staaten Patent u. s. w.

Die Titel weniger oft citirter Zeitschriften sind ganz ausgedruckt oder haben unzweideutige Abkürzungen erhalten.

I. Gesetzgebung, Verordnungen u. s. w.

1. Patentgesuche auf Darstellung chemischer Stoffe.

In Bezug auf die Anmeldung der genannten Patentgesuche hat das Kaiserliche Patentamt folgende Verfügung erlassen:

In Anbetracht, dass in den Patentgesuchen auf Verfahren zur Darstellung chemischer Stoffe häufig der Schutz von ganzen Körpergruppen beansprucht wird, ohne dass die Darstellung und die technische Verwertbarkeit der einzelnen Glieder dieser Gruppen beschrieben bezw. überzeugend dargethan ist, dass ferner Proben der dargestellten Stoffe, welche im Patentamt aufbewahrt werden, für etwa eintretende Streitfälle und für die Beurteilung neuer Patentgesuche wichtige Beweisstücke bilden, wird in Uebereinstimmung mit den mehrfach ausgesprochenen Wünschen der beteiligten Industriellen Folgendes bestimmt:

Den Patentgesuchen, welche sich auf neue Darstellungsverfahren chemischer Stoffe beziehen, sind Proben dieser Stoffe, sowie der zur Ausübung des Verfahrens etwa erforderlichen Zwischenproducte, welche zur Zeit noch unbekannt sind, in zwei Exemplaren beizufügen.

Diese Proben, im Gewicht von ungefähr 8—10 g, sind in Glasflaschen von etwa 30 mm äusserem Durchmesser und 80 mm Gesamthöhe, mit Glasstopfen und dem Siegel des Patentsuchers verschlossen und mit genauer Bezeichnung des Inhalts versehen, einzureichen.

Bei Teerfarbstoffen sind ausserdem noch Ausfärbungen auf Wolle, Seide oder Baumwolle beizulegen; dieselben müssen in passender Weise auf Cartonpapier von 330 mm Höhe und 210 mm Breite befestigt sein und ebenfalls in zwei Exemplaren eingeliefert werden. Von jedem Farbstoff sind Ausfärbungen in 3 verschiedenen Nüancen anzufertigen, von Farbstoffen, die sich quantitativ ausfärben lassen, muss eine Probe mit einem Procent gefärbt sein, während die beiden anderen Schattirungen, nach der Stärke des Farbstoffs schwächer oder stärker sein können. Den Ausfärbungen ist eine Beschreibung des angewendeten Färbeverfahrens beizulegen, mit genauen Angaben über die Concentration der Flotte, die etwa gebrauchten

Beizen, die Temperatur u. s. w., sowie auch darüber, ob die gebrauchte Flotte entfärbt war oder noch mehr oder weniger Farbstoff zurückgehalten hat.

Diese Färbevorschriften werden nur auf ausdrücklichen Wunsch des Patentsuchers in der Patentschrift abgedruckt.

Auf explosive Stoffe, insbesondere die der Klasse 78 angehörenden Stoffe, finden die vorstehenden Bestimmungen keine Anwendung.

---

2. Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vom 5. Juli 1887.

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Corallin, Pikrinsäure enthalten.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefässe, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1 Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

Auf die Verwendung von

schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, blanc fixe),
Barytfarblacken, welche von kohlensaurem Baryum frei sind,
Chromoxyd,
Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen als Metallfarben,
Zinnober,
Zinnoxyd,
Schwefelzinn als Musivgold,
sowie auf alle in Glasmassen, Glasuren oder Emails eingebrannte Farben und auf den äusseren Anstrich von Gefässen aus wasserdichten Stoffen

findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mitteln zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspath, blance fixe), Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaaren (einschliesslich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Farben nicht verwendet werden.

Auf die im § 2 Absatz 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf

Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel der Gummimasse,

Bleioxyd in Firniss,

Bleiweiss als Bestandteil des sogenannten Wachsgusses, jedoch nur, sofern dasselbe nicht ein Gewichtsteil in 100 Gewichtsteilen der Masse übersteigt,

chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei) als Oel- oder Lackfarbe oder mit Lack- oder Firnissüberzug,

die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaaren jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Oel- oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnissüberzug verwendet werden,

alle in Glasuren oder Emails eingebrannten Farben

findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

Soweit zur Herstellung von Spielwaaren die in den §§ 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwendet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften der §§ 7 und 8 Anwendung.

§ 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in den §§ 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten.

§ 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen beziehungsweise giftfrei nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie den Vorschriften im § 4 Absatz 1 und 2 nicht entsprechen.

§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blättern, Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden.

Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixirungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinnsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, dass sich in 100 qcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehalts anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 8. Die Vorschriften des § 7 finden auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Schreibmaterialien, Lampen- und Lichtschirmen, sowie Lichtmanschetten Anwendung.

Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen im § 1, jedoch sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, mit der Maassgabe, dass die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, blanc fixe), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist.

§ 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstrichs von Fussböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht als constituirende Bestandteile, sondern nur als Verunreinigungen, und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden lässt, finden die Bestimmungen der §§ 2 bis 9 nicht Anwendung.

§ 11. Auf die Färbung von Pelzwaaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung.

§ 12. Mit Geldstrafe bis zu einhundertundfünfzig Mark oder mit Haft wird bestraft:

1. wer den Vorschriften der §§ 1 bis 5, 7, 8 und 10 zuwider Nahrungsmittel, Genussmittel oder Gebrauchsgegenstände herstellt, aufbewahrt oder verpackt, oder derartig hergestellte, aufbewahrte oder verpackte Gegenstände gewerbsmässig verkauft oder feilhält;

2. wer der Vorschrift des § 6 zuwiderhandelt;

3. wer der Vorschrift des § 9 zuwiderhandelt, imgleichen wer Gegenstände, welche dem § 9 zuwider hergestellt sind, gewerbsmässig verkauft oder feilhält.

§ 13. Neben der im § 12 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der verbotswidrig hergestellten, aufbewahrten, verpackten, verkauften oder feilgehaltenen Gegenstände erkannt werden, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 14. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzbl. S. 145)[1] bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 15. Dieses Gesetz tritt mit dem 1. Mai 1888 in Kraft; mit demselben Tage tritt die Kaiserliche Verordnung, betreffend die Verwendung giftiger Farben, vom 1. Mai 1882[2] (Reichs-Gesetzbl. S. 55) ausser Kraft.

---

[1] Techn.-chem. Jahrb. 1, S. 28. [2] Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 7.

II. Eisen.

A. Allgemeines.

a) **Geschichtliches.** Die Anfänge der Eisencultur setzt M. Ateberg (Hft. 476/477, 1885 der Virchow-Holtzendorff'schen Sammlung von Vorträgen) zeitlich vor diejenigen der Bronze, da das Eisen ein Gegenstand des Gebrauchs, die Bronze ein Luxusartikel gewesen. In demselben Sinne erklärt sich Post (Z. V. dt. Ing. **30**, 1090) im Anhalt an die ältesten Verfahren der Erzeugung vom Schmiede- und Gusseisen und die dazu noch heute im Sudan, in Indien u. s. w. dienenden einfachsten Apparate. — Die Darstellung von Eisen und Stahl bei den Römern bespricht A. Gurlt in Rev. univ. II. 19, 293. — Die Entwickelung der Bessemer-Apparate und die älteren Formen derselben erörterte Henry Bessemer, Iron **28**, 325, St. u. E. **6**, 789. — Die Bedingungen, unter welchen die Rheinisch-westfäl. Kleineisen- und Stahlwaaren-Industrie sich in den insularen Bezirken des bergischen Landes, in der Eifel u. a. entwickelte, zeigte Hamdicke. (St. u. E. **6**, 517). — Im „Iron" setzte Mathiew Williams seine „Geschichte neuerer Erfindungen in der Eisenfabrikation" fort, **27**, 162, 272, 386, 542; **28**, 86, 129, 197, 395, 499, 546, 586; **29**, 96, 162, 230.

b) **Eigenschaften des Eisens.** Nach dem Vortrage von Wedding (St. u. E. **7**, 82) auf der General-Versammlung deutscher Eisenhüttenleute zu Düsseldorf am 16. Januar 1887 ist in dem Studium der Mikrostructur des Eisens ein wesentlicher Fortschritt dadurch geschehen, dass von dem Eisenschliff im Mikroskop auf photographischem Wege ein Negativ hergestellt wird, von welchem nach dessen Fixirung ein Glasdiapositiv oder ein positives Platinbild, welches von der Hand coloriert werden kann, genommen wird. Die Anlauffarben des geätzten und angelaufenen Schliffs wiederzugeben, wird durch die Erfindung der lichtempfindlichen Platten von Vogel ermöglicht. Die Glasdiapositive können dann mittelst eines Scioptikons unter geeigneter Vergrösserung und bei Magnesiumbeleuchtung einer grösseren Versammlung gleichzeitig zur Anschauung gebracht werden. Mittelst der bezeichneten Apparate zeigte W. bei 1200facher linearer Vergrösserung die Bilder von 11 Präparaten: 1. Siegener Spiegeleisen mit 8 Proc. Mn, in grossen Krystallen mit körnigem Grund; 2. Ferromangan von Oberhausen mit 70 Proc. Mn, länger gestreckte, strahlenförmige Krystalle mit gleichförmigerem Grunde wie Spiegel-Eisen; 3. halbirtes Holzkohlen-Roheisen von Rothehütte, die grauen Ausscheidungen erscheinen als körnige Masse in gleichförmigem Grunde; 4. Graues Holzkohlen-Roheisen ebendaher, blumenblätterähnliche Ausscheidungen mit scharfen Graphitblättern auf hellem Grunde;

5. Weisses Holzkohlen-Roheisen ebendaher, überwiegend heller Grund, in dem die blumigen Ausscheidungen mehr zurücktreten; 6. Hartguss von Gruson in Buckau, das abgeschreckte weisse Eisen sticht deutlich gegen das graue des Kerns ab; 7. Gepuddeltes Korneisen, ein deutliches Netzwerk (Homogeneisen) umschliesst einzelne Körner (Krystalleisen); 8. Bester Tiegelgussstahl von Böker in Remscheidt, ein bei aller Homogenität sehr fein ausgebildetes Netzwerk, welches die gleichmässig grossen Körner umschliesst; 9—11 rühren von einer Panzerplatte her, deren Beschreibung W. in den Verh. Ver. f. Gew. **65**, 293 (St. u. E. **6**, 815) gegeben hat; 9. Berührung der Deckplatte aus Flusseisen mit der eingegossenen Stahllage, kohlenstoffreicheres Eisen mit groben Absonderungen von Krystallen und mit feinem Netzwerk, kohlenstoffärmeres mit den kleineren, vereinzelten Krystalleisenkörnern und gleichmässigem Grunde; 10. Schweisseisen der Grundplatte, mit Schlacke gefüllte Schweissfugen lassen die Schweissstellen der Luppen erkennen; 11. Die Schweissfuge zwischen Stahllage und Grundplatte, bei der Vergrösserung eine fast baumstarke Oeffnung ohne Verbindung zwischen Schweisseisen und Flusseisen. — Ein selbst geringer Mangangehalt des Eisens giebt sich stets in einer besonderen Krystallisation kund; die stralenförmigen Krystalle liegen kreuz und quer; man hat daher den Mangangehalt des Eisens ebenso vorsichtig zu handhaben wie das Silicium im Stahl.

Die Anfertigung der Präparate geschieht in der Weise, dass die Probeplättchen geschliffen und dann äusserst glatt, zuletzt mit feinst geschlämmten Eisenoxyd, polirt werden, das von Staub gereinigte und mit Chloroform, Alkohol und Aether behandelte polirte Stück wird einer schwachen Aetzung unterworfen, wozu ein Bad von 0,5 ccm Salzsäure auf 1000 ccm Wasser und eine Eintauchung von 2 Minuten genügen. Das mit Wasser, Alkohol und Aether abgespülte und getrocknete Stück wird in gebranntem Kalk aufbewahrt. Zur Unterscheidung seiner Bestandteile wird das Stück in einem Luftbad angelassen, indem man es in eine Platinschale legt, die auf einen gusseisernen Topf gestellt ist; durch den die Schale bedeckenden Glasdeckel geht ein Thermometer, dessen Kugel das Eisenstück berührt. Die bestimmte Anlauffarbe und die Temperatur, bei der erstere auftritt, sind abhängig von der Constitution des Eisens; für ein deutliches farbiges Bild ist gelb die beste Anlauf-Grundfarbe, aus der sich orange und rote, andererseits blaue und violette Teile abheben. Die Anlauffarbe richtet sich bei gleicher Temperatur ganz besonders nach dem Kohlenstoffgehalte und die Aetzung ist um so günstiger für die Beobachtung, je kohlenstoffreicher das Eisen ist.

Den praktischen Werth dieser mikroskopischen Untersuchungen stellte Luermann in Zweifel, da nicht nachgewiesen sei, dass die Gefügeelemente, Homogen- und Krystalleisen, sich stetig beim Aetzen verschieden verhalten und dass sie überhaupt verschiedene Eigenschaften haben; dass ferner das Bild der Schnittfläche einer Schiene gleich dem Bilde aller Schnittflächen aller Schienen ist, welche aus ein und demselben Material und nach ein und demselben Verfahren hergestellt seien.

Wedding hat ferner, ausser der bereits erwähnten Beschreibung einer Panzerplatte (a. a. O.), die Mikrostructur des verbrannten Stahls untersucht und bildlich dargestellt (St. u. E. **6**, 633), wozu als Unterlagen 10 Proben derselben Eisenstücke gedient haben, welche Ledebur zu seiner Abhandlung „Ueber das Verbrennen des Stahls" (Jahrb. f. Bg. u. H. W. in Sachsen) benutzt hat, Stäbe von Quadrate und Flacheisen, deren eines Ende im Holzkohlenfeuer, also in reducirender Atmosphäre, bis zur beginnenden Schmelzung erhitzt war (Analysen s. i. Orig.); sowie 6 Proben eines und desselben Gussstahlstabes von Böker in Remscheidt, welcher als verbrannt ausgeschossen worden. In den Proben verbrannten Materials wie Herdfrisch-, Puddel- und Gärbstahl als Schweisseisen, und von Bessemerstahl als Flusseisen sind weisse Flecke zu erkennen, welche die Spaltflächen der sich beim Verbrennen zerklüftenden Krystalle oder deren Gruppen sind, während das zusammenhängende Netzwerk des Homogeneisens mehr oder weniger zerstört ist. Gesunder Tiegelgussstahl ist von verbranntem weniger charakteristisch zu unterscheiden. — Sorby ist (Iron **27**, 458) zu Stärken von 650maliger linearer Objectiv-Vergrösserung vorgegangen, während er früher nur mit Vergrösserungen von 50 und 200 linear arbeitete; dieselben zeigten indessen in Schweisseisen, für den äusserst harten Gemengteil von Spiegeleisen, weisses raffinirtes Eisen oder Cementstahl nichts mehr; ebenso an eingeschlossener Schlacke oder Graphit in Gusseisen. Dagegen haben sie neues Licht über den Gemengteil in Stahl von mittlerer Härtung geworfen, welcher, von perlartiger Structur, an der Oberfläche durch feine gerade oder gekrümmte parallele Linien markirt ist, welche durch das Gefüge dünnster Lamellen von verschiedener Härte entstehen; man sieht verhältnismässig grosse Krystalle, welche von der Oberfläche nach dem Innern stralig angeordnet sind und es scheint, als ob eine beständige Eisenverbindung mit geringem Kohlenstoffgehalt bei höherer Temperatur vorhanden sei, welche unter der Abkühlung sich trennt in Eisen mit grösserem Kohlenstoffgehalt und in kohlenstofffreies. Die erstere unbeständige Verbindung ist in wechselndem Verhältnis in den verschiedenen Eisen- und Stahlsorten vorhanden und hängt es von dem Maass der Erhitzung oder der schnelleren Abkühlung ab, in wie weit aus dieser Verbindung sich der kohlenstoffreichere Gemengteil oder selbst Graphit und freies Eisen abscheiden oder nicht. Ausserdem beobachtete Sorby in einigen Proben von Gusseisen Krystalle von weniger als 0·001 Zoll im Durchm., von dreiseitiger rhombischer, sechsseitiger Form in mehrfacher Kreuzung, einige von roter Farbe, andere mehr dunkel; dieselben werden als zwei verschiedene Modificationen des Siliciums erklärt.

Lynwood Garrison gab in einem Vortrage vor dem Amer. Just. of Min. Eng. (Eng. **42**, 144) Anweisung für die Anfertigung photographischer Bilder der geschliffenen Probestücke und veröffentlichte daselbst eine Reihe guter Abbildungen von Proben grauen und weissen Roheisens, von Stabeisen, Clapp- und Griffith-Stahl, Werkzeug-, Feilen- und verbranntem Stahl. Weiterhin (Engineering **42**, 483) giebt derselbe eine mikroskopische

Analyse des Eisens zweier Wagenräder, welche bei gleicher chemischen Zusammensetzung ganz verschiedene physikalische Beschaffenheit zeigen. (Die Analysen derselben gaben und besprachen Dudley und Pleasr Oe. Z. 86, 416). Von den beiden aus grauem Roheisen hergestellten Rädern zeigt das gute graphitreiche markirte Tafeln und Linien des Graphits, wurmartig in der körnigen Grundmasse nicht krystallinischen Gefüges eingebettet; die Structur ähnelt derjenigen von bestem, heiss erblasenem Holzkohlenroheisen. Das ärmere Rädereisen entbehrt der gut entwickelten Graphitblättchen, welche in der sonst gleichen Metallgrundmasse nur abgerissen und vereinzelt verteilt sind.

Haedicke bemerkt (St. u. E. 7, 144), dass, wie man auf abgeschliffenen Münzen das Gepräge durch Anlassen hervorzurufen vermöge, die verschiedene Dichtigkeit, welche die Stempelung bewirke, auch durch Beizung zur Erscheinung gebracht werden könne, indem die abgeschliffene Zahl wieder sichtbar werde. Durch Zusammenschweissen von 3 Stück Eisen und 2 Stück Stahl in 5 Lagen, welche geschliffen, polirt und angelassen wurden, zeigte H., dass der Stahl die Anlauffarbe zuerst annahm und auch in der Aufeinanderfolge behielt; der Stahl war blau, die Eisenlagen violett. Indem so fort 15, 30, 60, 120, 240 u. 480 Lagen zusammengeschweisst und jedesmal auf 15 mm Dicke ausgereckt wurden, wurden die Stücke im Querbruch abgeschliffen, polirt und angelassen; bis zu 20 Lagen, deren mittlere Dicke = 0·125 mm war, konnte man dieselben im reflectirten Licht deutlich erkennen; bei 240 Lagen fühlte das Auge die Streifung heraus, bei 480 Lagen hat man ohne Mikroskop den Eindruck einer homogenen Masse.

In den Untersuchungen über die Formen des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl kommt A. Ledebur (St. u. E. 6, 373 u. 777) nach eingehender Erörterung des von Abel aufgestellten Vorhandenseins eines Eisencarbids Fe^3C und der Théorie cellulaire von Osmond & Werth zu den Untersuchungen Forquignons über die Umwandlungen des Kohlenstoffs im weissen Roheisen beim Glühen, dessen Beobachtungen er in ihrer Richtigkeit bestätigt. Aus Versuchen, bei welchen in den Temperöfen des Eisenwerkes Schönheide Bruchstücke von Roheisen bei der zur Darstellung schmiedbaren Gusses angewendeten Temperatur geglüht wurden, und von denen ein Stück im ungeglühten und dann im geglühten Zustande der chemischen Analyse unterworfen wurden, ergab sich folgendes: In jeder Probe wurde der Gesamtkohlenstoff durch Zerlegen mit kalter Salzsäure und Oxydation des Rückstands nach der Chromsäuremethode bestimmt, als „Cementkohle" diejenige Kohle ermittelt, welche beim Behandeln des Eisens in kalter Salzsäure von 1·124 spec. Gew. zurückbleibt, sich aber in heisser Säure löst, während als Graphit der unlöslich verbleibende Kohlenstoff angesehen wurde; Graphit und Cementkohle vom Gesamtkohlenstoff abgezogen ergiebt die Menge der gebundenen Kohle. Es zeigte sich, dass weisses wie graues Roheisen, ob in Sand oder Holzkohle eingebettet, nach einer Glühzeit von 72—108—144 Stunden sowol an Gesamtkohlenstoff verliert — und zwar weisses Roheisen in Sand bis nahe 50 Proc. —, als auch, dass die Cementkohle

unter gleichzeitiger Vermehrung des Graphits verschwindet; Schmiedeeisen dagegen nimmt beim Glühen in Holzkohle Kohlenstoff auf. Um diese Vorgänge zu erklären, verweist L. auf die Versuche Forquignons, bei welchen durch längeres Glühen (72 Stunden) von Roheisen im Wasserstoffstrom und Stickstoffstrom Kohlenstoff entführt wurde und zwar, wie nachgewiesen, in Form von Kohlenwasserstoff; bei heller Rotglut fand auch eine Zersetzung des Graphits unter Wasserstoff statt. L. ist daher der Ansicht, dass der in der Holzkohle enthaltene Wasserstoff mit dem glühenden Kohlenstoff leichten Kohlenwasserstoff CH^4 bilden und entweichen kann und hierin auch von dem Stickstoff — mittels dessen bei F.'s Versuchen die Bildung von Cyan nachgewiesen wurde — in der Holzkohle unterstützt werde.

Ueber die Dichte kohlenstoffarmer Stahlsorten stellten S. Miller, Kent und L. Garrison Untersuchungen an (Oe. Z. **86**, 262 u. 415, Iron **28**, 586). Miller bestimmte an Bessemer Stahl, dessen Zusammensetzung war: C 0·10—0·12, Mn 0·33—0·45, S 0·06—0·072, P 0·075—0·082, Si 0·01, das spec. Gew. von 4·2—5 mm dicken Platten zu 7·8635 im Mittel; die Dichte von Schweisseisen ist = 7·68; mit der Zunahme an C ergiebt sich eine Verminderung des Vol.-Gew. — Kent wog Plättchen von 6·3499 mm Dicke aus Martinstahlkesselblech, deren Analyse: C: 0·14; P: 0·03; Si: 0·02; S: 0·02; Mn: 0·30, und fand im Mittel das Vol.-Gew. = 7·9319. — Garrison erhielt bei seinen Versuchen die Ziffern von

Clapp- und Griffith-Stahl	Bessemer Stahl	Stabeisen
C = 0·08, P = 0·50	C = 0·08—010	
Vol.-Gew. = 7·8332	7·8102	7·6207

Bezüglich der Rolle, welche Silicium im Roheisen spielt, geben Turner (Iron **27**, 476) und Gautier (Iron **28**, 372, St. u. E. **6**, 503; Bg. und H. Z. **86**, 506) die gleichen Erfahrungen kund. Nach Turner[1]) wies Wood schon in 1885 nach, dass man durch Zusammenschmelzen von weissem Roheisen mit Ferrosilicium graues Roheisen herstellen kann, indem Silicium die Verbindung von Kohlenstoff und Eisen zersetzt und ersteren in graphitischen C überführt. Die Giessereien scheuen unter sonst gleichen Verhältnissen das durch mehrmaliges Umschmelzen bewirkte Weisserwerden des Roheisens und die damit verbundene Härte und Brüchigkeit, und ist das neue Verfahren ein grosser Gewinn. Aus einer Versuchsreihe Turner's, in der er den Gehalt an Si von 1—10 Proc. bei annähernd gleichem Gesamt-C gehalt wechseln liess, geht hervor, dass der höchste Härtegrad fast völlig mit der Abwesenheit von Si zusammenhängt; die höchte absolute Festigkeit liegt ungefähr bei 2 Proc. Si und fällt mit dem Minimum an Härte zusammen, das Maximum an Druckfestigkeit liegt bei 1 Proc. Si; das Maximum der Biegefestigkeit liegt bei 1—2 Proc. Si. Schwefel erleichtert die Verbindung mit dem C, Phosphor erhöht die Flüssigkeit, aber vermindert die Widerstandsfähigkeit gegen Schlag. Ein reines, d. h. nur aus Kohlenstoff und

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 9.

Eisen bestehendes Roheisen ist nicht als das Ideal eines Giessereiroheisens zu bezeichnen.

Auf dieselben Grundsätze gestützt, stellt auch Gautier (Glückf. **86**, 87) mit dem Zusatz von Ferrosilicium anstatt schottischen Roheisens ein billigeres und besseres Verfahren für Gusseisen in Aussicht, welches in den Eisengiessereien Frankreichs sich immer mehr einzuführen beginnt; das Ferrosilicium enthält 10 Proc. Si. Wiewol das schottische Roheisen 2·14 Proc. Si besitzt, vereitelt der hohe Mangangehalt desselben (in No. 1) die beabsichtigte Wirkung. Durch das neue Verfahren wird auch der Zusatz von verbranntem Eisen zu Giessereiroheisen möglich, was bei Zusatz von schottischem Roheisen nicht zulässig ist.

Die chemische Bindung des Phosphors im Roheisen hat Leop. Schneider (Oe. Z. **86**, 755) durch Isolirung des Phosphoreisens in verschiedenen Roheisensorten zu bestimmen gesucht. Erbsengrosse Stücke oder Pulver der Roheisen-Proben wurden mittelst Kupferchlorid und Aetzkali digerirt, darauf mit Weingeist und Aether gewaschen und der Rückstand im Wasserstoffstrom erhitzt; das metallisch aussehende Pulver wurde durch den Magneten von der Kohle getrennt. Spiegeleisen mit 2·5 Proc. P gab ein dunkelgraues krystallinisches Pulver, metallisch glänzend, stark magnetisch, in verdünnten Säuren fast garnicht, in Salpetersäure oder Königwasser rasch löslich; aus manganreichen Eisensorten wurde auch ein unmagnetisches, neben höherem P-gehalt auch Mn haltendes Pulver erhalten. In den Rückständen war das Verhältnis von Fe : P

	Fe	P	Mn
aus 5 manganfreien Roheisensorten .	100	: 18·2—18·6	—
Weissspiegel (2·01 P — 4·33 Mn) . .	100	: 20·5 :	5·7
„ (3·4 P — 18·15 Mn) . .	100	: 37·7 :	52·8
Ferromangan (0·38 P — 28·7 Mn) . .	100	: 38·8 :	54·4

Die Zusammensetzung des Phosphoreisens in den Mn-freien Roheisensorten ist daher Fe^3P, ungeachtet der variirenden Procente von C und Si; mit dem Mngehalt steigt der Pgehalt in nicht zu verkennender Gesetzmässigkeit und entspricht das Phosphormangan der Formel Mn^3P^3. Da das Phosphoreisen nur als pulverige krystallinische Beimengung erhalten wurde, während die das Gefüge bildende Grundmasse phosphorarm war, so scheint der Phosphor die Krystallbildung der schwerer schmelzbaren Bestandteile des Eisens durch die Bildung leichtflüssiger Verbindungen zu begünstigen, welche für sich nicht fähig sind, in grösseren Krystallflächen sich abzusondern und zu erstarren. Auch nach Stead und Snelus besitzt Phosphoreisen einen relativ niedrigeren Schmelzpunkt als das Kohlenstoffeisen.

Die Ausscheidung von Kügelchen in Gusseisen, welche sich durch ihren hohen Phosphorgehalt (2·466 Proc.) auszeichnen, wurden von Lentz in gegossenen Locomotivcylindern von 40 mm Wandstärke beobachtet, und vermochte diese Bildung aus dem Phosphorgehalte des verwendeten Roheisens (0·2046 Proc. P) nicht erklärt zu werden; sie zeigte sich jedoch

jedesmal an dem zu zweit gegossenem Cylinder, für den der zweite Abstich des Krigarcupolofens die höheren Schmelzschichten geliefert hatte. (Z. V. dt. Ing. **30**, 379 u. 699). Riemer erzeugte die Bildung dieser Kügelchen künstlich mit Eisen von 1·3 P, teils durch Zusatz von Schwefel und metallischem Kupfer, teils durch Anwendung rostiger Kernstützen in der Gussform; die beim Eingiessen durch Spritzen sich bildenden Kügelchen erstarren rasch und oxydiren sich an der Oberfläche, werden von dem flüssigen Eisen eingeschlossen und nach oben geführt. Die Neigung des Eisens zur Tropfenbildung hängt von der Temperatur des Metallbades und von den im Eisen enthaltenen Beimengungen ab; letztere bedingen auch den Widerstand, welchen die Kügelchen ihrer Wiederauflösung durch das flüssige Eisen entgegensetzen. (Zs. V. dt. Ing. **30**, 384 u. St. u. E. **6**, 308). Ledebur (St. u. E. **7**, 170) bestätigt diese Ansicht dahin, dass auf der Oberfläche geschmolzenen Gusseisens an Mangan, Schwefel, Phosphor oder Silicium reiche Legirungen aussaigern, welche sich vom Muttereisen getrennt haben und sich meistens rasch oxydiren; gerathen dieselben mit in die Gussform, so müssen jene Kügelchen entstehen, und zwar mit Gasblasen, wenn die Körper schon oxydirt waren, ohne Gasblasen, wenn dies nicht der Fall gewesen. Auch beim Stehen im Sammelherde des Cupolofens hatte eine solche Saigerung stattgefunden, und dürfte manganreicheres Roheisen leichter als manganarmes jenem Vorgange unterworfen sein. Eine mittelst einer von R. Schneider in Düsseldorf ersonnenen und als „Ausscheider" bezeichneten Vorrichtung — ein mit Querwänden versehener, aus Chamotte verfertigter Rahmen, welcher über die Gussform gesetzt wird, so dass das Gusseisen unter den Querwänden hinfliessen muss — erhaltene Probe der zurückgehaltenen Ausscheidungen zeigte gegen das Muttereisen mit 3·59 C, 1·79 Si, 0·62 P eine Vermehrung dieser Gehalte auf 4·02 C, 3·15 Si und 2·83 P. In der That sind also die Ausscheidungen meist phosphorreicher als das Muttereisen.

Ueber ähnliche Saigerungserscheinungen berichtet B. Platz (St. u. E. **6**, 244) bei weissem Roheisen und zwar in Maasseln von kleinspiegeligem Puddelroheisen, sogen. Stahleisen, bei etwas überhitztem Ofengange erblasen, mit einem Gehalt von 5—7 Proc. Mn. Die nicht seltenen Hohlräume derselben sind mit feinen blättrigen Krystallen von kaum 0·1 mm Dicke ausgefüllt; sie sitzen auf den Wandungen mit breiter Basis auf und verjüngen sich gegen die Mitte der Hohlräume bis zu ausserordentlicher Dünne; an der Luft bedeckt sich ihre spiegelblanke Oberfläche sehr bald mit einer tiefblauen Oxydhaut. Die Analysen ergaben (a Krystallblättchen, b Muttereisen) in Procenten:

	I.		II.		III.	
	a	b	a	b	a	b
Si	0·260	0·395	0·229	0·521	0·101	0·313
P	0·171	0·525	0·378	0·591	0·272	0·561
Mn	6·570	6·120	6·970	6·008	6·380	5·872
C	4·808	4·391	4·768	4·376	4·627	4·283

Mithin ist bei den Krystallblättern der Si- und Pgehalt geringer, der Mn- und Cgehalt höher als in den Muttereisen; die Krystalle enthalten gar keinen Graphit, sondern entlassen allen gebundenen Kohlenstoff beim Lösen in Salzsäure in Form von gasförmigem Kohlenwasserstoff. Ist es längst bekannt, dass das Silicium (von mehr als 0·5 Proc. Gehalt an) im Eisen die Graphitausscheidung befördert und durch Verdrängen einer ungefähr aequivalenten Menge C die Spiegeleisenbildung d. h. die Krystallbildung beeinflusst und z. Th. verhindert, so beweisen die obigen Analysen, dass auch P sich an dieser schädlichen Beeinflussung beteiligt.

Wolfram und Eisen. Nach Heppe (Oest. ung. Mont. u. Met. Ind. Z., St. u. E. **6**, 627) macht ein Zusatz von nicht über 2·5 Proc. W Puddeleisen langfaserig, geschmeidig, besser schweissbar und fester; Stahl zu Schneidwerkzeugen, Feilen kann bis 7·5 Proc. W enthalten, Radbandagen 2·5—5 Proc., Bessemer Stahl bis 1·5 Proc. Wolfram eignet sich für zu tempernde Gusswaaren. Eisen kann bis 80 Proc. W aufnehmen, 10 Proc. W machen Ni, Bi, Cu und Sb unbrauchbar (S. w. u. unter Wolframstahl).

Chromeisen fängt in letzterer Zeit an, die Aufmerksamkeit der Hüttenleute auf sich zu ziehen und mehr in Verwendung zu kommen. (St. u. E. **7**, 142). Eine Legirung von Stahl mit 1—1·5 Proc. Chrom zeichnet sich durch leichte Schmiedbarkeit aus, hält vorzüglich Schneide und zeigt einen schönen Damast; er kann lange Zeit, ohne zu verbrennen, der höchsten Temperatur ausgesetzt werden. Seine Zähigkeit lässt alle anderen Stahlsorten hinter sich, während er so hart ist, dass damit leicht gehärtete Stücke vom bestem Stahl durchbohrt werden können. In ähnlichem Sinne berichtet Brüstlein (Iron **28**, 481); auch Percy wies (Iron **28**, 319, St. u. E. **6**, 753) auf die Wichtigkeit der Legirungen von Chrom und Eisen hin. Nach Brüstlein (l. c.) wird seit 1877 auf den Werken von Unieux in Frankreich Chromeisen in Tiegeln mit 48—52 Proc. Chrom und 7—8 Proc. Kohlenstoff, Silicium bis 2 Proc. und darüber dargestellt; andere französische Werke stellen Chromeisen im Hochofen dar, erreichen aber nicht über 40 Proc. Chromgehalt. Verschiedene Proben von Chromroheisen bis zu 16 Proc. Chrom herab und mit wechselndem Kohlenstoffgehalt (2·7—6·2 Proc.) zeigen einen seiden- bis stahlartigen Bruch, je nachdem sie schnell gekühlt oder nicht. Chromeisen mit 2 Proc. C und 12 Proc. Cr ist schmiedbar; im getemperten Chromstahl dringt die Temperung tiefer ein als in Gussstahl ohne Chrom, was mit der grösseren Verwandtschaft des Cr zum C zusammenhängt. Die leichtere Oxydation des Chroms in höheren Temperaturen lässt das Chromeisen als Zusatz beim Bessemern anders wirken als Ferromangan, indem es auch zur Rückkohlung dienen kann, aber sein Oxyd bildet keine gute Schlacke. Chromstahl mit 1—1·5 Cr hat sich vorzüglich in Messerklingen bewährt, deren Schneiden sehr hart und haltbar waren. Ein Chromstahl mit 0·7 Kohlenstoff, zu Stäben von 9 mm bis 75 mm Länge abgedreht und gehärtet, zeigte die Elasticitätsgrenze bei 40—43·3 kg Belastung per 9 mm, und Dehnungsgrenze bei 70·8—73 kg Belastung per qmm.

Die Einwirkung von Schwefelsäure und Salzlösungen (Kochsalz, Salmiak, Natronlauge) untersuchte G. Lunge (Chem. Ind. **86**, 47, Z. V. dt. Ing. **30**, 770) an 8 Sorten Gusseisen, wobei sich zeigte, dass beim Siedepunkte der schwächeren Säuren sich Holzkohlen-Roheisen und Hartguss am besten hielten, während schottisches Roheisen am stärksten angegriffen wurde. Föhr (Chem. techn. Centr.-Anz. **86**, 545) bemerkt, dass Abdampfpfannen für Säure und alkalische Flüssigkeiten nicht aus demselben Gusseisengemisch hergestellt werden dürfen. Säurefestigkeit erfordert hohen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, dagegen geringen Graphitgehalt, während Widerstand gegen Alkalien umgekehrt graues Roheisen mit Graphit verlangt; im ersteren Falle muss das Eisen viel Mn und wenig Si, im zweiten viel Si und wenig Mn erhalten. Schmelzende Alkalien lösen den gebundenen C mit brauner Farbe, Graphit und Silicium bezw. Ferrosilicium werden von Alkalien sehr langsam angegriffen.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften des Eisens und Stahls ist die spec. Wärme des Eisens Gegenstand der Untersuchung von Pionchon (C. r. **102**, 1454, Dingl. **261**, 142) gewesen: in der Nähe von 700° zeigt Eisen eine auffallende Zunahme der spec. Wärme. Die zur Erwärmung von 1 g weichem Eisen erforderliche Wärme $q_0{}^t$ lässt sich ausdrücken

zwischen 0° und 660°: $q_0{}^t = 0{\cdot}11012\,t + 0{\cdot}00002533\,t^2 + 0{\cdot}000000054666 64\,t^3$

(für 98·3°—655·3° = 11·11—98·57 c)

zwischen 660° und 723°: $q_0{}^t = 0{\cdot}57803\,t - 0{\cdot}001435997\,t^2 + 0{\cdot}0000011 95\,t^3$

(für 666,7°—710·7 = 101·3—114·4 c)

für Temperaturen bis 1000°: $q_0{}^t = 0.218\,t - 39$

(für 730·3—1006° = 119·95—180·34 c).

Der Härtegrad von Stahl, je nachdem er durch grössere oder geringere Härtung oder durch kalte Bearbeitung erzeugt ist, lässt sich nach Eggertz (B. u. H. Z. **86**, 305) durch Ritzen mit Mineralien, wie Stilbit, Flussspath, Apatit, Feldspath und Quarz (Härte = 3·5—4·5—6 und 7) einigermaassen beurteilen; geglühter Stahl mit einem C gehalt von über 1 Proc. ist mit dem Stilbit ritzbar. Eine Pianoseite mit 0·7 Proc. C, kalt gezogen, so dass sie sich nicht feilen liess, konnte mit Apatit geritzt werden; gehärteter Fagerstastahl liess sich mit Feldspath ritzen.

Die Blaubrüchigkeit des Eisens und Stahls unterzieht Ledebur (Glas. Ann. **18**, 206; Dingl. **262**, 166) wiederum einer Erörterung; sie beruht in der Steigerung der Sprödigkeit des Eisens bei Erwärmung oder Abkühlung auf jene Temperatur, bei welcher es blau anläuft, also bei 250 bis 300°. Während Kaltbruch oder Rotbruch durch die Anwesenheit von Phosphor bezw. Schwefel bedingt werden, scheint die Eigenschaft des Blaubruchs allen Eisen- und Stahlsorten ausnahmslos anzugehören, ohne durch die Anwesenheit gewisser Körper gesteigert zu werden; jedoch neigt Flusseisen stärker zum Blaubruch, allen Beobachtungen zufolge, als Schweisseisen. Eingehend auf die bisher berichteten Thatsachen[1]) wird das Auftreten von Blaubruch an einem Kunstgestänge exemplificirt.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 12.

Einen Fall, in welchem eine 4·50 m lange, 1·82 m breite und 30·16 mm dicke flusseiserne Kesselplatte einen Riss von 457 mm Länge erhielt, während sie von den Kesselschmieden bei der Anpassung der Nietlöcher, zwischen zwei Dornen befestigt, zurecht gehämmert wurde, berichtet W. Traill (St. u. E. **6**, 815); er schreibt dies Zerreissen dem Umstande zu, dass die Platten vorher bis zu dunkler Rotglut erhitzt und zwischen die Biegerollen gebracht worden waren, und dass sich vor Fertigstellung der Biegung Blauwärme eingestellt habe. Die mechanische wie chemische Untersuchung ergab vorzüglichen Stahl. Die Veränderung von Kesselblechen aus Flusseisen infolge der im Betriebe der Kampfkessel entstehenden Temperaturwechsel erhellt ferner aus einem Bericht von A. J. Maginnis (The Engineer **60**, No. 1563; St. u. E. **6**, 593), nach welchem 2 aus 3 Cylinderkesseln bestehenden Kesselanlagen nach $2^1/_2$jährigem Betriebe auf See Risse zeigten und bei dem weiteren Auseinandernehmen unter den Hieben in Stücke zersprangen.

c) **Classification des Eisens.** Zur Untersuchung über die Festigkeit der Metalle bei verschiedenen Wärmegraden, welche auf Veranlassung des Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl. veranstaltet werden sollen, hat A. Martens (Sitzgsbericht 1886, 170; St. u. E. **6**, 727) ein Programm entworfen, wonach für jeden anzuwendenden Wärmegrad 5 völlig gleichartige Versuche durchgeführt werden. Die 28 mm starken und zwischen den Köpfen 700 mm langen Stäbe (Normalform der Münchener Konferenz) werden in einem Gasofen mit zwei concentrisch angeordneten, cylindrischen Muffeln aus Chamotte erwärmt, in dem die innere Muffel von den breiten Stichflammen eines Munscheid'schen Gasgebläses getroffen wird; der ganze Ofen wird an die obere Einspannvorrichtung der Prüfungsmaschine angehängt und kann der Probestab von unten her durch den Ofen in die obere Einspannung eingehängt werden. Die Wärmemessung soll mittels Metallthermometer (aus einer Stahl- und Schmiedeeisenstange zusammengesetzt) geschehen, welche mittels Spiegel abgelesen werden. Man wird auf diese Weise einen Umfang von 0—500° Wärme controliren können; es werden jedoch damit nicht die wahren Wärmegrade des Probestabs bestimmt, vielmehr muss es genügen, nur bestimmte Wärmegrade zu erzeugen, deren gegenseitiger Abstand durch bestimmte Scalenlängen des Maassstabs (für Intervalle von 100 Wärmegraden) festgesetzt ist. Bei der Annahme von 5 Härtestufen, welche im rohen und ausgeglühten Zustande mit je 8 Wärmestufen zu je 5 gleichwertigen Versuchen geprüft werden sollen, ergiebt sich die Zahl der Versuche auf 400.

Eine Reihe einschlägiger Versuche an Schweiss- und Flusseisen werden von Bauschinger im Hft. XIII d. Mitt. a. d. mech. techn. Laborat. d. K. techn. Hochsch. München (St. u. E. **6**, 797) mitgeteilt, welche die Veränderung der Elasticitätsgrenze und der Festigkeit von Eisenstahl durch Strecken und Quetschen, durch Erwärmen und Abkühlen und durch oftmalige Beanspruchung betrafen. Hervorzuheben ist die Versuchsreihe von Dauerversuchen an 49 Probestäben, aus welchen hervorgeht, dass wieder-

holte Anstrengungen zwischen Null und einer oberen Grenze, welche die ursprüngliche Elasticitätsgrenze noch über ihre obere Spannung hinauszuheben vermögen, nicht den Bruch herbeiführen: auf das Aussehen der Bruchfläche waren die vorhergegangenen Dauerversuche von keinem Einfluss, und zeigten sich auf der Bruchfläche die von Spangenberg hervorgehobenen charakteristischen Zeichnungen; die Structurveränderungen finden nur in der Bruchoberfläche selbst statt, und wird dadurch die vielverbreitete Ansicht über die Structurveränderung des Eisens und Stahls durch oft wiederholte Anstrengungen gründlich widerlegt. Die 18 von Bauschinger aufgestellten Sätze bedürfen, wegen der in den einzelnen Fällen geringen Anzahl der Versuche, zu ihrer Bestätigung noch weiterer Untersuchungen.

A. Wöhler hat, nachdem in dem Beschlusse der Münchener Conferenz zur Untersuchung von Radreifen und Schienen allein die Schlagprobe als maassgebend hingestellt worden, für die widersprechenden Ergebnisse der Zerreiss- und Schlagproben durch neue Versuche eine Lösung zu geben versucht. (Centralbl. d. Bauverw. 1886, 167; Zt. V. d. Ing. **30**, 747.) Durch Abklopfen der Radreifen mit 7 kg schweren Hämmern und durch wiederholte Schläge auf das Schienenende mit einem 30 kg schweren Schwanzhammer (Schlagarbeit = 15 mkg) wurden an tüchtigen Materialien vorzeitige Brüche erhalten, aus denen Wöhler schliesst, dass in der Praxis auf Reifen und Schienen keine Stösse wirken, deren Arbeitswert 15 mkg erreicht; durch die Schlagprobe werde daher das Maass der vom Material geforderten Arbeitsleistung zu hoch bemessen. Es wird hierbei vergessen, dass die Prüfung über das Bedürfnis der Praxis hinaus die Sicherheit des Materials zu ermitteln und zu gewährleisten hat. —

Die Normalbedingungen für die Lieferung von Eisenconstructionen für Brücken und Hochbau des Verbandes deutscher Architekten und Ingenieurvereine unter Mitwirkung des Vereins deutscher Ingenieure und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute finden sich in St. u. E. **6**, 330.

Das Blechwalzwerk Piedboeuf, Davans & Co. in Düsseldorf hat mit seinen Dampfkesselblechen Festigkeitsproben im Vergleich zu Blechen der Firmen Lowmoor, Farnley & Bowling in England vornehmen lassen (St. u. E. **6**, 814), und zwar vom Rheinischen Dampfkessel-Ueberwachungsverein in Düsseldorf, der Ingenieur-Akademie zu Turin, dem technischen Institut zu Mailand, nach welchen in Festigkeit und Dehnung nach der Lang- wie Querfaser die deutschen Bleche den englischen durchaus überlegen waren.

A. Martens (Mitt. d. K. techn. Versuchsanst. z. Berlin IV, 131) hat die verschiedenen Gegenstände aus schmiedbarem Eisenguss (Gewehrringe, Griff- und Riemenbügel, Sporen etc.) von der Firma Michaelis & Casparius, Wiener Weicheisen- und Stahlgiesserei zu Berlin, Untersuchungen angestellt, in welchen die roh gegossenen und getemperten Stücke Druck-,

Biege-, Streck-, Schweiss- und Hammer- (Blech-) proben unterworfen wurden. Die Proben ergaben eine grosse Gleichmässigkeit des Materials, sowie eine gute und haltbare Schweissung.

d) **Verschiedenes.** Die Bethlehem Iron works sind beschrieben St. u. E. **6**, 561, die Leistungen in deren Schienenwalzwerk von John Fritz (Engin. u. Min. Journ. **27**, 369); die Eisenindustrie der Vereinigten Staaten ist Gegenstand ausführlicher Reiseberichte von Fresson & Trasenster (Rev. univ. (II) 19, 99, 111, 122) und von E. Reyer (St. u. E. **7**, 1). — Die Oesterreichische Kleineisen- und Stahlindustrie behandelt Zeitlinger (Eis. Ztg. 1886, 478). — Ueber die Schwedische Eisenindustrie berichtet Zöller (St. u. E. **6**, 609). Die Eisen-Industrieen der Britischen Colonien werden von Gilchrist & Riley geschildert (Iron **38**, 412, 460, 476). — Das Eisen- und Stahlwerk Reschitza in Ungarn ist beschrieben (Bg. u. H. Z. 1886, 357). Einen ausgedehnten Bericht über eine Bereisung von Hüttenwerken in Oesterreich, Deutschland, Belgien, Frankreich und Grossbritannien gaben Danielsson und B. Wyikander (Jern. Kont. Ann. 1886, 275), daraus entnommen sind Thomas- und Martin-Werke in St. u. E. **6**, 656, 598, 705.

B. Analytisches.

a) **Bestimmung des Eisens und Trennung von Thonerde.** Die Methode zur Trennung von Eisen und Thonerde mittelst Nitroso-β-Naphtol nach v. Knorre und Ilinski (Ber. **18**, 2728) wurde von Em. Brentel (Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 8, 129) durchaus empfohlen. (S. a. Chem. Ztg. **9**, 1814 und wegen Bereitung des Reagens Ber. **18**, 704 und Chem. Ztg. **9**, 712). Man bestimmt am besten in einer Menge das als Ferrinitrosonaphtol gefällte Eisenoxyd, in einer andern Menge Eisen und Thonerde zusammen. Vgl. den Art. Aluminium.

Nach Donath und Jeller (Z. anal. Ch. **25**, 306) wird der geglühte Gesamtniederschlag von Eisen und Thonerde mit Zinkstaub oder feinster Zinkfeile im bedeckten Porcellantiegel geglüht, dann in verdünnter H^2SO^4 gelöst, wobei Thonerde unverändert zurückbleibt. Die Eisenoxydullösung wird mit Chamäleon titrirt. Reducirende Beimengungen des Zinkstaubes sind vorher zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

b) **Bestimmung des Kohlenstoffs.** Setterwall giebt (Jernk. Ann. **1886**, 7, Zt. O/S. Brg. u. H. Ver. **25**, 412) das Verfahren nebst Apparaten an, mittels deren der Gesamt-Kohlegehalt im Eisen durch Verbrennung im Platinrohr zu bestimmen ist. Die aus gewöhnlichen Bohrspähnen bestehende Probe wird in einem 102 mm langen und 4 mm tiefen Schiffchen in ein 150 mm langes Platinrohr, dessen hinterer Theil verjüngt ist, eingeführt und im Sauerstoffstrom geglüht. Die Probesubstanz ruht im Schiffchen auf einem dem letzteren angepassten Asbestpapierstreifen, um die Berührung zwischen Eisen und Platina zu hindern. Die entwickelte Kohlen-

säure wird im Kaliapparat aufgefangen. Die Erhitzung geschieht zuerst mit Bunsenbrenner, dann mit einer Gebläselampe eigner Construction, deren Brennspalte der Länge des Schiffchens gleichkommt. Die Bestimmung erfolgt in einer halben Stunde. — Will man den aus der Digestion mit Kupferammoniumchlorid verbliebenen Kohlerückstand verbrennen, so wird derselbe in einen dem Gooch'schen Filtrirtiegel nachgebildeten Platincylinder hineinfiltrirt, dessen Boden mit aufgeschlemmtem Astbest bedeckt wird. Der Kohlerückstand wird getrocknet und im Cylinder in das Verbrennungsrohr eingeführt.

V. Eggertz bespricht die verschiedenen Methoden der Kohlenstoffbestimmung (Bg. u. H. Z. **1886**, 277), zunächst die Jodmethode: der aus der Digestion von Eisen oder Stahl mit Jod verbleibende Rückstand, bei 100° getrocknet, eine Kohlenjodwasserverbindung ($C^{80}J+20H^20$) mit 60 Proc. C. Durch die Entwickelung von Kohlenwasserstoff kann bei dieser Digestion höchstens ein Verlust von 0·008 Proc. entstehen. Für die colorimetrische Bestimmung (Bg. u. H. Z. S. 289) werden nähere Anweisungen erteilt (Probirröhren von 130 mm Länge und 15 mm Durchmesser, Normallösungen, Beobachtung bei 18° C., Anfertigung derselben aus 0·1 g Eisendraht mit den Gehalten von 0·1, 0·3, 0·5 und 1·0 Proc. Kohlenstoff). Da bei der colorimetrischen Methode gehärteter Stahl einen um die Menge der bei der Härtung verschwindenden Kohle geringeren Kohlenstoffgehalt zeigt als ungehärteter Stahl und beim Lösen in Salpetersäure eine feine russartige Kohle (Cement-β-Kohle) abscheidet, welche sich beim Kochen der Lösung sowie in Salzsäure löst, dagegen in verdünnter H^2SO^4 unlöslich ist, diese β-Kohle aber verschwindet, wenn man den Stahl — in einem Cylinder in feuerfesten Thon eingebettet — bei einer Temperatur von 800—900° glüht, so gründet E. hierauf folgendes Verfahren: Man untersucht den Stahl in seiner ursprünglichen Beschaffenheit, dann nach Verwandlung der Härtungs- in Cementkohle. Ist der totale Kohlenstoffgehalt des geglühten Stahls = c (Cementkohle), der gemischte Kohlenstoffgehalt (Cement- und Härtungskohle) in dem mehr oder weniger gehärteten Stahle = b, und zieht man die Verminderung des C gehalts, welche die Härtungskohle bei colorimetrischen Proben veranlasst, in Betracht, so erhält man 100—33·3 : 100 = c—b : x, woraus x oder die Härtungskohle $= \frac{(c-b)\,3}{2}$. Zieht man diese Kohle dann von dem Gesamtkohlenstoffgehalt ab, so erhält man die Cementkohle.

Nach Sprenger (Bg. u. Z. **1886**, 461) wird zur Bestimmung des C Eisen und Stahl (1—2 g) mit 25—30 cbcm einer Lösung von 442 g krystall. Kupfervitriol im Liter, die mit Natronlauge vollkommen neutralisirt, digerirt, der man nach der Auflösung 15—30 cbcm einer Lösung von 1000 g Fe^2Cl^6 in 1250 cbcm Wasser hinzufügt. Der Kohlenstoff wird über Asbest filtrirt und nach Ulgren mittels Chrom- und Schwefelsäure verbrannt und als Kohlensäure bestimmt. — Bei mehreren gleichzeitigen Proben isolirt man den Kohlenstoff zweckmässiger Weise durch Verbrennung des Eisens im

Chlorgasstrom, indem man mehrere Schiffchen mit den eingewogenen Proben in das Verbrennungsrohr einbringt.

Alb. Brand weist (St. u. E. 7, 173) nach, dass bei der Digestion von Eisen und Stahl durch Kupfersalze in ammoniakalischer Lösung ($CuCl^2$, $2NH^4Cl+2H^2O$ nach Mc. Creath) Verluste durch Entwickelung von Kohlenwasserstoff entstehen; die Bildung derselben wurde durch Verbrennung der entwickelten Gase im Sauerstoffstrom und Einleiten in Barytwasser bezw. Kalilauge nachgewiesen. B. empfiehlt daher zur Abscheidung des Kohlenstoffs mit Brom gesättigte Salzsäure (spec. Gew. 1·12), wovon 30—40 cbcm mit 10—14 g Brom pro Gramm Eisen erforderlich sind. (Bg. u. H. Z. 1887, 65). Indessen giebt auch diese Methode nur für kohlenstoffreichere Eisen- und Stahlsorten bis zu 1 Proc. C herab genügende Resultate, abgesehen davon, dass bei der Verbrennung des Kohlenstoffs die Bromdämpfe durch Silbergranalien zurückgehalten werden müssen (bezw. Correctur durch Erfahrungswerte); für ärmere Eisensorten ist die Methode unzuverlässig und ist die colorimetrische Bestimmung derselben vorzuziehen.

c) **Bestimmung des Siliciums.** L. Blum giebt (Chem. Ztg. **10, 702**) Belege für die nach seiner Bromsalzsäuremethode erhaltenen Siliciumbestimmungen gegenüber den mit Salzsäure und Kaliumchlorat ausgeführten Analysen und erklärt die zu niedrigen Resultate der letzteren aus einer Verflüchtigung von Silicium als Siliciumhydrochlorid. — Als ein noch einfacheres Verfahren für die Si-Bestimmung bezeichnet Strick die Digestion der Roheisenspähne (2 g) in verdünnter H^2SO^4, worauf die Lösung im Becherglase bis zur Trockne verdampft wird; man setzt sorgfältig Wasser hinzu, um dass Ferrisulfat zu lösen, filtrirt und glüht den Rückstand. Die Analyse ist in $1^1/_2$ Stunde ausführbar.

d) **Bestimmung des Mangans.** Zur Trennung von Eisen und Mangan empfiehlt v. Knorre (St. u. E. **7**, 178) die Anwendung des Nitroso-β-Naphtols; die Fe und Mn als Sulfat oder Chlorid enthaltende Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und ein geringer Niederschlag mit Salzsäure gelöst. In die zum Sieden erhitzte Lösung wird unter Umrühren ein Ueberschuss von in 50proc. Essigsäure gelöstem Nitrosonaphtol zugesetzt. Nach einigen Stunden wird die kalte Lösung abfiltrirt und der Rückstand des Ferrinitrosonaphtol gut ausgewaschen und vorsichtig eingeäschert. Im Filtrat wird das Mangan mittels bromhaltigen Luftstroms nach Nic. Wolff bestimmt.

Die volumetrische Bestimmung des Mangans ist ziemlich übereinstimmend und wesentlich nur bezüglich des zum Rücktitriren verwendeten Reagens durch die Methoden von C. Meinecke (Rep. an. Ch. 1886, 19, 252) sowie von Schöffel und Donath (St. u. E. **7**, 30) auf Grundlage der Volhard'schen Methode bearbeitet worden. Nach Meinecke werden 1—2 g Substanz in einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure gelöst, durch Chromsäure oxydirt und diese mit Baryumchlorid gefällt; man neutralisirt mit Zinkoxyd bis zur Abscheidung von Eisenhydroxyd. Von der zur Marke

aufgefüllten Lösung werden 250 cbcm in eine abgemessene ausreichende, mit Zinkchlorid versetzte Lösung von Chamäleon filtrirt und der Ueberschuss des Permanganats mit Antimonchlorür zurück gemessen. — Nach dieser Methode hat Fr. Müller unter Vorbereitung titrirter Lösungen und der erforderlichen Messpipetten ein Verfahren angegeben (St. u. E. **6**, 590), mittels dessen die Manganbestimmung in einem gepulverten Spiegeleisen in 25 Min. ausgeführt werden kann. Schöffel und Donath lösen in Salzsäure, kochen die filtrirte Lösung mit Kaliumchlorat, neutrasiliren einen aliquoten Theil mit Natriumcarbonat und setzen präparirtes (mit Chamäleon ausgekochtes) Zinkoxyd hinzu; dieses Gemenge wird in eine siedende, mit Zinksulfat versetzte Chamäleonlösung gegossen, wieder gekocht und mit arseniger Säure zurücktitrirt. Setterwall (Jern. K. Ann. **1886**, 7, Z. O. S. Bg. u. H. V. **25**, 410) oxydirt in der salpetersauren Lösung das Mangan mittels Bleisuperoxyd oder Mennige; die Lösung wird über ein Asbestfilter filtrirt und mit arseniger Säure oder arsenigsaurem Natron (1·69 As^2O^3 und 8·3 g Natriumbicarbonat gelöst, filtrirt und zu 2 l Wasser verdünnt) titrirt bis zur Gelbfärbung.

Eine fernere Methode der gewichts- oder maassanalytischen Bestimmung mittels Quecksilber und Brom giebt C. Meinecke an (Rep. an. Ch. **1887**, 54, St. u. E. **7**, 287) an: Die salpeter- oder schwefelsaure Lösung wird mit Zinkoxyd gefällt und aufgefüllt; ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit in Wasser zerriebenem Quecksilberoxyd und in der Siedhitze mit Bromwasser versetzt. Der Niederschlag wird mit Salpetersäure ausgewaschen und zur Wägung gebracht; er kann Eisen-, Zink-, Nickeloxyd enthalten. Besser zersetzt man den Niederschlag mit einer schwefelsauren Lösung reinster Oxalsäure und misst den Ueberschuss von Oxalsäure mit Chamäleon zurück.

e) **Bestimmung des Phosphors.** Meinecke stellt die von Reis (Rep. an. Ch. **1886**, 313 u. 325, Dingl. **261**, 267) angegebene maassanalytische Bestimmung des Phosphors[1]) unter Zweifel. Zu der salpetersauren Eisenlösung werden gleiche Volumina Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. und Ammoniak von 0·91 spec. Gew. in solcher Menge zugesetzt, dass sie nach der Fällung 25—30 cbcm Ammoniumnitrat und etwa 12·5 g freie N^2O^5 = 25 cbcm Salpetersäure in 100 cbcm enthält. Die Molybdänsäurelösung bereitet man durch Auflösen von 150 g Ammoniummolybdat in 1 l 5proc. Ammoniak und Eingiessen in 1 l Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. — Diese Lösung wird zu der 90—95° heissen Eisenlösung unter Umschwenken gesetzt; unter Erkalten erfolgt die Fällung nach 1 Stunde vollständig. Der Niederschlag wird filtrirt und mit 15proc. Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen; erst bei einem Gehalte von 45 cbcm freier Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. in 200 cbcm wird die Mitfällung von Eisen verhütet. Der Niederschlag wird ungetrocknet in der Platinschale gelinde erhitzt, so dass die Filterkohle ohne Glühen verbrennt. Man befeuchtet ihn mit etwas Ammoniak, trocknet und glüht nochmals; der Niederschlag enthält dann 4·018 Proc.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 19.

P^2O^5=1·754 Proc. P. Die Fällung der Phosphorsäure ist unvollständig, sofern nicht organischen Stoffe zerstört sind; dies geschieht durch Zusatz von Chromsäure. Von Eisen, das beim Lösen keine Kieselsäure abscheidet, werden 3·508 g verwendet, so dass 1 g des Ammonmolybdänphosphats 0·5 Proc. P. entspricht. Man löst in 50 cbcm Salpetersäure von 1·2 spec. Gew., fügt 60 cbcm stärkere Salpetersäure und dann 2 g CrO^3 zu und kocht 5—10 Minuten lang; mit 100 cbcm Wasser verdünnt wird ein Teil der Säure mit 50 cbcm Ammoniak (0·91 spec. Gew.) neutralisirt und die heisse Lösung mit 75 cbcm Molybdänlösung gefällt. Von Thomaseisen werden 2·1925 g, von Spiegeleisen 8·77 g eingewogen und verdünnt nach Zerstörung der organischen Stoffe auf 250 cbcm.

Nach Huss (Z. anal. Ch. **25**, 319) wird die salpetersaure Eisenlösung durch Zusatz von Chlorammonium in Eisenchlorid und Ammoniumnitrat übergeführt (für 10 g Eisen in 200 cbcm Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. 28·65 g NH^4Cl oder 100 cbcm ein 28·65proc. Lösung); dann lässt man 50 cbcm einer wässrigen Lösung von Ammonmolybdat zufliessen, welche 20 Proc. festes Salz enthält, erwärmt auf 50°, worauf nach 15 Minuten filtrirt werden kann. Der mit Ammonmolybdatlösung und dann mit warmem mit Salpetersäure angesäuertem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird bei 80° getrocknet, der Niederschlag abgepinselt und das Filter für sich verbrannt.

Nach L. Schneider (Oe. Z. **1886**, 765) beruht die unvollständige Fällung der Phosphorsäure nicht in der Anwesenheit organischer Substanzen, sondern auf der Bildung von phosphoriger Säure neben Phosphat bei der Auflösung des Eisens in Salpetersäure; die hierbei auftretende phosphorige Säure hat Schn. qualitativ und quantitativ bestimmt. Nur durch Eindampfen und starkes Erhitzen des Trockenrückstandes kann eine weitere Oxydation der phosphorigen Säure erzielt werden.

Cheever in Michigan gründet (Am. Inst. Min. Eng. **14**, 377) wie vor ihm v. d. Pfordten (Ber. 1882, 1925), eine volumetrische Bestimmung auf die Reducirbarkeit der MoO^3 und Oxydation mittels Permanganat. Nach Cheever hat der gelbe Niederschlag die Zusammensetzung $3(NH^4)^2OP^2O^5 \cdot 22MoO^3 \cdot 12H^2O$; die Titrirung erfolgt nach dem Schema

$$5Mo^2O^3 + 6KMnO^4 + 9H^2SO^4 = 10MoO^3 + 3K^2SO^4 + 6MnSO^4 + 9H^2O;$$

es entsprechen 31·568 Gwtl. $KMnO^4$ 47·866 T. MoO^3, daher 1 cbcm einer $^1/_{10}$ N. Permanganatlösung gleich 0·00477866 g MoO^3. Der gelbe, durch Waschen von Ammoniumnitrat befreite Niederschlag wird gelöst, auf 50—60 cbcm verdünnt, wovon man 15—20 ccm nimmt, mittels Platinblech und 10 g amalgamirtem Zink und Zusatz von 75 cbcm verd. H^2SO^4 reducirt und 20—30 Minuten erhitzt. Die etwas verdünnte Lösung wird mit $^1/_{10}$ N. Permanganatlösung titrirt. Die Anzahl verbrauchter cbcm mit 0·0000938 multiplicirt giebt die Menge des Phosphors an.

Eine schnelle Methode der Phosphorbestimmung für Martin- und Thomasstahlproben durch Ausschleudern in kleinen, trichterförmig verjüngten

Cylindern, welche mit procentischer Kalibrirung versehen, beschreibt nach Götz's Angabe H. Wedding (St. u. E. 7, 118).

f) **Bestimmung von Schwefel, Arsen, Chrom.** Die von G. Möller (Inaug. Dissert. Halle 1886, Bg. u. H. Z. 45, 198) ausgeübte Bemängelung der Eggertz'schen Methode der Schwefelbestimmung im Eisen weist V. Eggertz (Bg. u. H. Z. 45, 545) zurück, darauf hinweisend, dass diese Methode seit naheze 40 Jahren von den schwedischen Eisenwerken gehandhabt werde und nur für Eisen mit einem Schwefelgehalt bis zu 0·05 Proc. dienen sollen. Bei diesem Gehalt werden auf dem Silberblech (75 Proc. Ag und 23 Cu) Spuren von blauen Farben kund; ein andres Normalblech von 60 Proc. Cu und 40 Zu) zeigt 0·02 Proc. Schwefel an, ein Blech von reinem Ag-freiem Golde dient für 0·04 Proc. Schwefel. Die Bleche werden sorgfältig gescheuert, so dass sie ein feinrissiges, kein polirtes Aussehen haben.

Sprenger löst zur Schwefelbestimmung (Bg. u. H. Z. 45, 471) das Eisen (1 – 2 g) im Kolben unter Ueberleitung eines Kohlensäurestroms auf, welcher den Schwefelwasserstoff in ein mit Glasperlen gefülltes Rohr treibt, welche mit einer Lösung von Brom in Bromkalium benetzt sind. Der Schwefelwasserstoff wird zu Schwefelsäure oxydirt, die mittelst Ba Cl bestimmt wird. — Vergl. a. v. Jüptner über Wiborgh's colorimetr. S.-Probe (Oe. Z. 34, 805).

Für die Bestimmung von Arsen hat Gröndahl die Lundin'sche Methode modificirt (Jernk. Ann. 1886, 41, 149. Bg. u. H. Z. 45, 375) dahin, dass er die Reduction der Arsensäure erübrigt; die nach der Lösung in Salpetersäure zur Trockne eingedampfte Masse wird gepulvert und im Platintiegel geglüht, darauf in der Porzellanschale mit 10 ccm H^2SO^4 abgeraucht, dann in den Destillirkolben übertragen, wonach das Destillat mit H^2S nach Lundin behandelt wird.

Zur Chrombestimmung wird der nach Abscheidung der Kieselsäure eingetrocknete Rückstand mit Natrium-Kaliumcarbonat und Salpeter geschmolzen und in der ausgelaugten Lösung, nachdem sie mit HNO^3 neutralisirt, die Chromsäure mit Quecksilbernitrat gefällt. Der mit dem Reagens (verdünnt) ausgewaschene Niederschlag wird im Platintiegel zu Chromoxyd geglüht.

C. Technisches.

1. Darstellung des Roheisens.

e) **Rohmaterialien.** Ueber Eisenerzlager schreiben: Grossouvre, Eisenerze im Centrum Frankreichs (Ann. d. min. VIII, 311); Fr. Kollmann, Erzlagerstätten für Thomas- und Martineisen in Hannover (St. u. E. 6, 717); die Rimamurany-Eisenstein-Gruben (Bg. u. H. Z. 45, 61). Die wachsende Bedeutung der Manganerze für die Ferromangandarstellung veranlasst hinzuweisen auf: Russische Manganerze (Chem. Z. 10, 1408), Götting Manganerzlager in Bosnien (Bg. u. H. Z. 45, 345), Manganerze in Chili

(St. u. E. **6**, 689), neue Aufschlüsse von Manganerzen (Bg. u. H. Z. **46**, 7). — Die Behandlung von Schwefelkiesabbränden für die Verwendbarkeit im Hochofen bespricht B. Kosmann (Chem. Z. **10**, 673) hinsichtlich der Fähigkeit ihrer Auslaugung durch Dampf, welche durch Gegenwart von basischem Zinksulfat und Zinksulfid behindert wird; letzteres beeinträchtigt auch die Extraction des Zinkgehalts mittelst neutralem Ammoniumcarbonat. Nach der Entfernung des Zinkgehalts bildet die Herstellung schmelzfähiger Brikets für den Hochofen mittelst Melasse nach Saltery's Verfahren keine Schwierigkeit. — Eine Vervollkommnung in der Entzinkung der Schwefelkiesabbrände will H. Riemann dadurch erzielen, (D. P. 38072), dass bei der chlorirenden Röstung zinkhaltiger Abbrände oder Erze ein Zusatz von neutralem Ferrisulfat gegeben wird, welches auch durch Digestion von Kiesabbränden mittelst Schwefelsäure unter längerer Einwirkung der letzteren in Haufen und Erhitzung der Masse bis zur Rotglut erzeugt wird; ein Auswaschen der Zinksalze mit verdünnter Schwefelsäure soll dadurch erübrigt werden. Das Verfahren kommt also im wesentlichen auf einen vermehrten Zusatz von Schwefelsäure hinaus. — Ein andres Verfahren rührt von Herm. Herberts in Barmen her (D. P. 38780), indem die Kiesabbrände der Einwirkung von Wasserdampf von höherem Druck ausgesetzt werden. Der hierzu erforderliche Apparat besteht aus einem die Kiesabbrände aufnehmenden Eisenblechbehälter, der oben und unten mit Oeffnungen zum Ein- und Ausbringen der Kiesabbrände sowie mit Vorrichtungen zur Zuleitung des Dampfes und Ableitung der löslichen Zink- und Schwefelverbindungen versehen ist, welch' letztere durch eine Filtrirvorrichtung nach dem Boden des Behälters gelangen.

Die Verwendung von Brennstoffen anlangend, so kommt v. Vloten darauf zurück (St. u. E. **6**, 241), dass der Einfluss der leichteren Verbrennlichkeit der Holzkohle im Vergleich mit Coks auf den Hochofenbetrieb nicht von grosser Bedeutung sein könne, da in gleichen Räumen mit derselben Brennstoffmenge das gleiche Wärmequantum entwickelt werde; wenn andrerseits die Verbrennung des Coks durch höhere Pressung des Windes befördert werde, so werde die Geschwindigkeit der Luft im Cokshochofen bei der höheren Gegenpressung im Gestell nicht sehr erheblich grösser sein als im Holzkohlenhochofen. Der Schwerpunkt liegt in der richtigen Verteilung der Gase und der chemischen Einwirkung derselben auf die Erze, und es ist deshalb durch die Wahl des Ofenprofils und der Gasfänge mehr auf die Vervollkommnung des Cokshochofens hinzuarbeiten als durch Verwendung von lockerem, leichteren Coks, welcher immerhin zerreiblicher ist als dichter, fester. Belani (St. u. E. **6**, 302) weist dem gegenüber darauf hin, dass die grösste Flächenwirkung und Reactionsfähigkeit der Holzkohle nicht zu bestreiten sind; behufs Entwickelung gleicher Mengen Zeitwärme wird daher in Cokshochöfen immer ein grösserer Raum in Anspruch genommen; die Bedingung „gleiche Zeitwärme im gleichen Raume" wird somit nicht erfüllt. Ferner ist im Holzkohlenofen die Reduction eine bessere durch

directe Berührung zwischen Erz und Kohle bei genügender Temperatur; die grosse Oberfläche der Holzkohle in Verbindung mit der hohen Fähigkeit, auf Sauerstoff zu reagiren, fördert die Reduction des darin eingebetteten Erzes, und so ist die Reduction vor der Erweichung des Erzes vollzogen; derartige Wirkungen sind nur mit porösem und reactionsfähigem Coks zu erzielen, bei dichterem müssen sie durch eine grössere Gas- und Wärmemenge in der Zeit ersetzt werden. Schliesslich wird einer Vergrösserung des Verbrennungsraumes unter den Formen das Wort geredet, wie dies bei schottischen Hochöfen von Coltness & Co. der Fall, wo die Blasformen 7 Fuss über dem Boden liegen.

b) **Hochofenbetrieb.** Unter den Erörterungen des Schmelzbetriebs im Hochofen stehen diejenigen über die Bedingungen, welche die Regelmässigkeit des Niedergangs der Gichten beeinflussen, über das Auftreten von Störungen und Versetzungen im Hochofen und die Mittel zu deren Beseitigung im Vordergrunde. Nach Edw. Walsh (Eng. u. Min. J. **42**, 18; Bg. u. H. Z. **46**, 58) ist das Profil des Hochofens auf den Gang desselben von grösstem Einfluss; die „Linien" des Ofeninnern sind so zu legen, dass sich die Rast an die untere Grenze der Ofenzone anschliesst, in welcher die vollkommene Schmelzung der Materialien beginnt. Nach dem nebenstehenden, von Walsh vorgeschlagenen Profil (Fig. 1) kommt diese Zonengrenze in den Teil des Ofens, wo eine Erweiterung des Profils nach unten stattfindet; dadurch ist es den zähigen und teigigen Massen der aus der oberen Zone hinabsinkenden Schmelzsäule benommen, ein Auflager zu finden, wo sie Versetzungen bilden könnten, sondern dieselben gelangen alsbald in die Schmelzzone, wo sie durch stetige Zufuhr von Brennstoff vor die Formen einer kräftigen chemischen Einwirkung unterworfen werden. Die neu entworfene Ofenform wird im Original durch eine grosse Anzahl von Figuren als Beispielen der Hochöfen verschiedenster Bezirke und mit verschiedenen Brennmaterialien betrieben belegt.

Fig. 1.

F. W. Lürmann (St. u. E. **7**, 163) geht darin noch weiter und erklärt für richtiger, die unbedeutende im Betriebe doch wegschmelzende Rast ganz fortzulassen. In einem steil geformten Ofen von geringer Weite und grosser Höhe wird der Druck der Beschickung von den Wandungen aufgenommen, und wird der Druck auf die in irgend einer waagerechten Ebene befindlichen Materialien ein so geringer, dass die Beschickung keineswegs zu dicht liegt, um den Gasen nicht den nötigen Durchgang zu verschaffen. Der rastlose Hochofen ist daher die günstigste Form für den Niedergang der Gichten, und wird diese Ansicht durch den ungeschickt angestellten Versuch Taylor's zu Chester nicht widerlegt werden. Ein nach L.'s System zu Müsen 1885 erbauter Holzkohlenofen ist bis Anfang December 1886 im Betriebe gewesen, 9651 mm hoch, an der Gicht 1100 mm, unten 1250 mm weit, unten in einer Höhe von 1255 mm cylindrisch, dann sich verjüngend mit einer Neigung von

etwa 91° zur Waagerechten, und hat sich durch einen flotten, ungestörten Gichtenwechsel ausgezeichnet; in 24 Stunden wurden etwa 6000 kg Roheisen mit einem Verbrauch von 1113 kg Holzkohlen auf die Tonne Roheisen bei 400° C. Temperatur und 2—3 Pfd. Pressung des Windes erblasen.

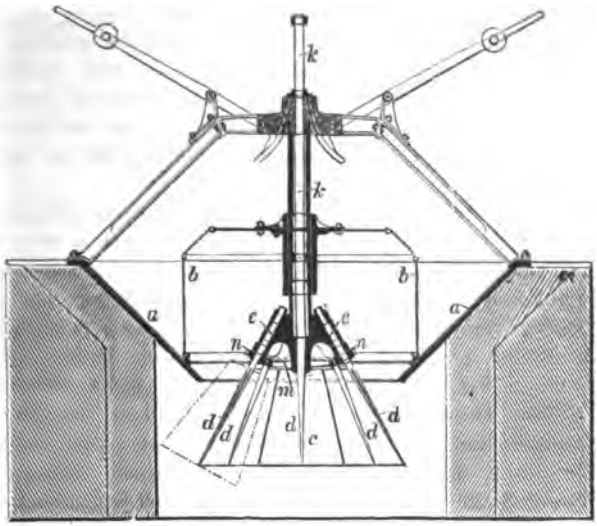
Zur Beseitigung von Hochofenversetzungen, in denen Eisen vorherrscht — bei vorwiegender Schlacke wurden dieselben mittels Dynamit weggesprengt — ist in Amerika nach dem Vortrage Jam. Gayley's (Transact. Amer. Inst. Min. Eng. **14**, 779) auf mehreren Werken, Cedar Point, Edgar Thomson-Hütte das von Witherbee (Transact. **18**, 675) beschriebene Petroleum- oder Teeröl-Blasrohr (Kerosene-Blowpipe) mit Erfolg angewendet worden. (Vergl. Lürmann, St. u. E. **6**, 461.) F. Toldt (Oe. Z. **34**, 587) fügt diesen Vorgängen einen Fall des Schwechater Werkes an, wo mit einer Feuerspritze nach und nach 300 kg Petroleum aus einem Rohr von 5 mm Oeffnung durch die letzte, noch helle Form des Hochofens zur Herabschmelzung 3 schwerer Gichten eingespritzt wurden. Lee (Engin. a. Min. **42**, 260) bewältigte mit dem Blasrohr die zum Eisenabstich herab erkaltete Masse eines Hochofens in 4 Stunden, worauf der Wind angesetzt und der ganze Herd ausgeschmolzen wurde.

Lürmann (Z. V. dt. Ing. **30**, 342) und Peetz (St. u. E. **6**, 274) weisen auf die Bedeutung des Gasfang- und der Aufgabevorrichtung an der Gicht des Hochofens, welche dieselbe je nach der Beschaffenheit des Schmelzmaterials für den regelmässigen Niedergang der Gichten hat. Es werden von Lürmann in dieser Beziehung die Vorzüge des Langen'schen Gasfangs vor dem Parry'schen Trichter hervorgehoben. Nach Peetz eignen sich der letztere und der v. Hoff'sche Gasfang bei Oefen mit eingezogener Gicht und für rölliges, dichter-liegendes Erzmaterial, welches durch die bezeichneten Apparate so nach den Wandungen hin verteilt wird, dass die feineren Erze mehr am Rande verbleiben, während die Stückerze in natürlicher Böschung der Mitte zurollen; ein Eintauchrohr ist hier eher schädlich wie nutzbringend. Bei stückreichen Eisensteinen dagegen verhindert ein Eintauchrohr das zu starke Verrollen nach der Mitte des Ofens, und Coks und Erzgichten werden, einige Meter unterhalb des Eintauchrohrs angekommen, in gleichmässiger Verschiebung hinabgehen. Der Glockenapparat wird sich bei Oefen mit weiter Gicht bewähren und ein desto längeres Eintauchrohr erforderlich sein, je näher die Beschickung nach der Ofenmitte geworfen wird, und umgekehrt ein kurzes bezw. gar kein Eintauchrohr Erfolg gewähren, je weiter die Erze von der Ofenmitte ab, also zum Rande näher in den Ofen gelangen.

Eine neue Vorrichtung zum Begichten der Hochöfen (und anderer Schachtöfen) hat Joh. Gust. Wiborgh entworfen (D. P. 38042) (Fig. 2). Dieselbe hat den konischen Tichter *a*, die cylindrische Glocke *b*, welche im herabgesenkten Zustande an den Konus dicht anschliesst, und den Verteilungsapparat *c* mit den flachen Schaufeln *d*, welche letztere um eine verticale Axe *k* an den Spindeln *e* angebracht sind. Durch die verticale Axe *k* können die Schaufeln mit Hülfe der konischen Räder *m* und *n* gedreht werden und eine beliebige Stellung erhalten.

Bei Anwendung des Apparates werden die Kohlen in dem Raum zwischen dem Konus *a* und der an denselben anschliessenden Glocke *b* verteilt. Sodann werden die Schaufeln, welche dann, wenn sie mit ihren Längskanten zusammenstossen, eine geschlossene Pyramide bilden, durch Drehen der Welle *k* eingestellt, je nachdem man die Kohlen vertheilen will, und die Glocke wird emporgehoben. Hierauf stürzen die Kohlen an dem Konus und alsdann an den Schaufeln *d* entlang oder zwischen diesen hinab.

Fig. 2.



Ueber den Einfluss der Winderhitzung auf die Zusammensetzung des erblasenen Roheisens giebt A. Ledebur (St. u. E. **7**, 168) an, dass zunächst die Reduction von Silicium durch Anwendung heissen Windes befördert wird; für Roheisen zum Umschmelzen, in welchem Silicium ein unentbehrlicher Bestandtheil ist, kann jener Einfluss nur vortheilhaft wirken; manganreiche Erze wird man überhaupt nicht zur Darstellung von Giesserei-Roheisen verwenden. Die Aufnahme von S, P, Cu, Ni wird sich in Folge des heissen Windes nicht vermehren, Ti, Ca, Mg können in ihren minimalen Mengen die Qualität des Roheisens nicht beeinflussen. Von einem Harzer Holzkohlen-Hochofen aus derselben Beschickung bei kaltem und bei etwa 350° C. heissem Winde unter Brennstoffersparnis erblasenes Roheisen ergab

	C	Si	P	S	Mn	Cu	Sb	As	Cr	Vd
bei kaltem Winde	4·363	0·635	0·559	0·034	0·298	0·023	0·031	—	0·030	0·022
„ heissem Winde	4·063	1·168	0·545	0·031	0·382	0·016	0·050	Spur	0·034	0·011

Die Analysen geben keinen Aufschluss, weshalb das kalt erblasene Roheisen sich günstiger verhalten soll.

Die Fortschritte, welche aus der Anwendung steinerner Winderhitzungsapparate dem oberschlesischen Hochofenbetriebe erwachsen sind, bespricht H. Macco (St. u. E. **6**, 532) an den Betriebsergebnissen des im Jahre 1884 auf der Redenhütte bei Zabrze erbauten Hochofens (19·25 m

hoch, Gichtdchm. 4 m, Kohlensackdchm. 6 m, Gestelldchm. 2·20 m), versehen mit drei Whitwellapparaten von 6·7 m Dchm. und 19·8 m Höhe, deren jeder eine Heizfläche von 2400 qm hat. Mittels langer Canäle und Einschaltung von Scheidewänden in denselben sowie durch Wäsche der Gase wurde eine solche Reinigung derselben erzielt, dass trotz des grossen Zinkgehaltes der mulmigen Brauneisensteine weder eine Glasur, noch überhaupt ein Niederschlag in den Apparaten stattfindet. Das erblasene Roheisen ist weisses Eisen mit einem Si-Gehalt von 0·6—0·7 Proc. und verhält sich der Coksverbrauch nunmehr wie 1 : 1·6, während er früher 1·800 bis 2000 kg auf 1000 kg Eisen betrug.

Wie in Oberschlesien der Erzgattirung ein Zusatz von 20 Proc. Puddel- und Schweissofenschlacken gegeben wird, so geschieht dies in ähnlichem, wenngleich erhöhtem Maasse auf den belgischen Werken, behufs Erzeugung von Roheisen für die Fabrikation von schmiedeeisernen Trägern. Die hierbei auftretenden Erscheinungen in der Qualität des Roheisens und in der weiterhin auszuführenden Puddelarbeit beschreibt J. Wolters (Rev. univ. 1886, Bd. 2, 332; Oe. Z. **34**, 685).

Die Darstellung von Spiegeleisen aus den Rückständen der Frankliniterze von der Zinkverhüttung, wie solche auf den Werken der New-Jersey, der Lehigh Zink und der Passaic Company zu New-Jersey (Verein. Staaten) betrieben wird, ist wiederholt Gegenstand der Beschreibung gewesen, am eingehendsten von C. Stone (Eng. a. Min. Z. **41**, 208; Bg. u. H. Z. **45**, 497), ferner von Henrich (Eng. a. Min. Z. **42**, 240) und Jardine (ebda **41**, 151). Die verwendeten Erze sind ein Gemenge von Willemit, Franklinit, Zinkit und Calcit mit 23—36 Proc. Zinkoxyd, 27—31·5 Proc. Eisenoxyd, 12—17·6 Proc. Manganoxydul, 5—11 Proc. Kieselsäure. Die Erze werden mit Kalkstein gemengt und in Rostöfen zur Verflüchtigung des Zinkgehalts abgeröstet, wodurch der Zn-Gehalt auf 5—11 Proc. herabgeht, der Fe-Gehalt auf 31—34, Mn-Gehalt auf 16—21 Proc. steigt. Die Verschmelzung geschieht in Schachtöfen von 30—34 Fuss Höhe, 6—6·5 Fuss Dchm. an der Gicht, 8 Fuss an der Rast, 5 Fuss zwischen den Düsen, $4^1/_2$ Fuss im Herde, mit 5 Düsen versehen; auf 900 Pfund Kohlen werden 1060—1100—1275 Pfund geröstete Erze (Klinker) mit 250—300 Pfund Kalk verladen und werden täglich 8—9 t 1416 Pfund Roheisen mit 20.20 Proc. Mn durchschn. erzeugt; gegen 10 Proc. des erblasenen Products sind 17—19 proc. Spiegeleisen. Daneben wird ein sehr reicher Zinkstaub (76·23 Proc. met. Zn), völlig frei von As, Cb und Pb erhalten.

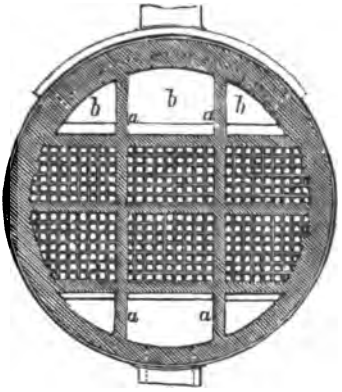
Der amerikanische Hochofenbetrieb ist mehrfach geschildert worden, so von W. Brügmann (St. u. E. **7**, 108) mehr im allgemeinen, dagegen von W. Gordon in Philadelphia (Iron **28**, 570) mit besonderer Beziehung auf die Werke der North Chicago Rollingmill Company.[1]) G. beschreibt die Bedingungen der Betriebserfolge an dem 75 Fuss hohen Ofen,

[1]) Vgl. Trasenster im Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 29.

von 20 Fuss Dchm. an der Rast, 12 Fuss im Herd, mit Rastwinkel von 80°, von 15000 Cbf. Inhalt, dessen Entwurf von ihm herrührt, im Vergleich mit anderen Hochöfen der Nachbarschaft. —

c) **Windführung** und Winderhitzung. An dem durch D. P. 33329[2]) geschützten Winderhitzungsapparat hat H. Macco, um die vollkommenere Verteilung der das Mauerwerk des Winderhitzers erwärmenden Gase zu bewirken, eine Verbesserung (D. P. 38285) getroffen. Die Zwischenwände *a a* (Fig. 3), welche das steinerne Mauerwerk in mehrere Abteilungen teilen, werden mit Ausnahme des Zuges im letzten Kreisabschnitt, von dem Boden desselben bis zur Decke geschlossen durchgeführt. Die in den Abteilungen *b b b* des Grundrisses aufsteigenden Gase werden infolge dessen gezwungen, die correspondirenden Abteilungen des Gittermauerwerks vollständig zu durchstreichen und erwärmen damit dasselbe gleichmässig.

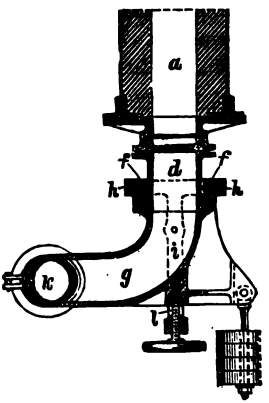
Fig. 3.



Bei dem Winderhitzungsofen von C. Pieper-Berlin (D. P. 37101) ist der Erhitzungsraum mit senkrechten Wärmekörpern ausgesetzt, die mit radialen Rippen versehen sind, welche bei ihrer dichten Anordnung den Wind auf ihren Erhitzungsflächen in dünnen Schichten passiren lassen. Ein Winderhitzer von W. Tomlinson (Engl. P. 9387) ist die Modification des Whitwell-Apparats, in welchem der Wind aus der Verbrennungskammer in den durch Scheidewände getrennten Wärmekammern mehrmals auf- und niedersteigt.

Auf die Herbeiführung einer grösseren Beweglichkeit der Düsenstöcke sind zwei Constructionen gerichtet; die eine von Heintzmann und Dreyer, Bochumer Eisenhütte, (D. P. 35369) verbindet den oberen Rohrstutzen mit dem festen Rohre mittels zweier Schraubenstangen, die beweglich an einem dem oberen Rohre aufgelegten drehbaren Ringe angehängt sind und in den dem unteren Rohre angegossenen Lappen befestigt werden. Die Dichtungsfläche zwischen beiden Röhren ist kugelförmig abgedreht, so dass nach Lösung der Schrauben das untere Rohr in jeder Richtung pendelnd bewegt werden kann. Bei der andern Vorrichtung von F. W. Lürmann (D. P. 38408) (Fig. 4) findet zur besseren Handhabung

Fig. 4.



[2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 26.

der Düsenstöcke die Aufhängung des zur Windleitung *a* führenden Schenkels *g* auf der Schraubeo der dem Dorn *l* in dem Bügel *i* und dem Kranz *h* so statt, dass der zur Düse führende Schenkel *k* nach geringer Lösung von *l* auf den Rollen oder Kugeln *f* aus dem Raum vor dem Formgewölbe ganz weggedreht werden kann, ohne die Aufhängung aufzuheben.

d) **Erzeugnisse und Nebenproducte.** Ueber die Zusammensetzung des unter Zusatz (30—35 Proc.) von Puddel- und Schweissschlacken erblasenen Roheisens belgischer Hochöfen s. oben Wolters (Oe. Z. **34**, 685). — Prziwoznik giebt (B. u. Httm. Jahrb. Bg. akad. Leoben **34**, Hft. 1; Bg. u. H. Z. **45**, 351) eine Anzahl Analysen von österreichischen und ungarischen weissen und grauen Roheisensorten von Vordernberg, Schwechat, Eisenerz, Betlér, Dobschau, Rokycau, Dernö, nebst den daraus dargestellten Frischeisen.

Die Zusammensetzung der Schlacken anlangend mit Rücksicht auf deren krystallisirte Gebilde, so beschäftigen sich E. Dürre (Z. V. dt. Ing. **30**, 860) und Hussack (Oe. Z. **34**, 469) mit der Arbeit von H. L. Vogt „Studien over slagger" und „Om slaggers (u. s. w.) Kristallisations-förhallanden"; C. Rammelsberg (Z. Bg. H. u. S. W. **34**, 218) weist die Aufstellung des hexagonalen Kalksilicats, dazu als dimorphe Bildung der Wollastonitmischung, zurück, da dasselbe bis 15 Proc. Thonerde enthält; auch die Bezeichnung der Wollastonit- und Enstatit-Schlacke seien nicht richtig gewählt; auch die Beobachtung einer Glimmerbildung unter den Schlacken wird als eine irrtümliche bezeichnet. — Schlacken von der Zusammensetzung des Gehlenits hat auch H. Bauermann aus einem Ofen der Almond Ironworks beobachtet, in welchen auch Spinellkrystalle enthalten waren (Iron **27**, 441, Glckf. **22**, 51).

In der Verwendung von Schlacken weist Koppmayer (Oe. Z. **34**, 542) auf die Benutzung derselben zur Dampferzeugung hin, als einer bisher ganz unbeachtet gebliebenen Aufgabe, deren Lösung durch das Patent von Brotherton, Betriebsleiter des American Smelter zu Leadville, Colorado, (Engin. a. Min. I. **27**, 441) angebahnt sei; die Schlacke soll in grosse und flache Gefässe abgestochen und unter die Kessel gefahren werden, um dort durch die stralende Wärme zu wirken; man hofft auf dem betr. Werke auf eine monatliche Ersparnis von 12—1500 Doll. an Brennmaterial. — Die Herstellung von Schlackencement, sogen. Puzzolancement, macht immer weitere Fortschritte, und sind im Laufe der letzten zwei Jahre, nach dem System von Herrmann, Director der Victoria, Cementfabr. A.-G. zu Berlin, 6 grosse Cementfabriken mit einer jährlichen Production von je 200 000 Centnern in Deutschland und Oesterreich errichtet worden. Einem Hochofen von mittlerer Grösse erwachsen aus dieser Verwertung der Schlacken Erträge von gegen 30 000 M. pro Jahr.

Unter den Nebenproducten des Hochofens erwähnt T. Blair (Iron **27**, 44) aus einer Eisensau eines der Hochöfen der Wingerworth Iron Company bei Chesterfield die Bildung von nahezu reiner Kieselsäure in

traubigen Massen von der Dichte 0·7204; die Substanz zischte beim Eintauchen in kaltes Wasser wie Aetzkalk. In den Zügen eines Cowperofens wurde eine braune Schlacke gefunden, welche aus den Orthosilicaten von Zink, Mangan, Kali und Thonerde bestand mit Beimengungen von Natron und Eisenoxydul. — Die Gewinnung von zinkhaltigem Gichtstaub ist nach H. Macco durch die Anbringung weiter Kanäle und von Staubsäcken an dem Hochofen der Redenhütte bei Zabrze O/S. (St. u. E. **6**, 536) wesentlich gefördert worden; es stellt sich im

Staubsack	I.	II.	III.	IV.	V.	
der Gehalt an Rückständen auf	22·56	14·17	10·66	10·41	7·49	Proc.
der Eisengehalt auf	14·17	12·15	7·45	6·72	3·99	„
„ Blei „ „	8·50	7·92	7·18	6·89	7·24	„
„ Zink „ „	19·44	25·92	30·45	32·00	35·32	„

In den Kanälen ist die Zusammensetzung: SiO^2 10·28, Pb 6·13, Zn 42·40 Proc.; vor der Wäsche der Gase werden 600 Ctr. Zinkstaub, hinter der Wäsche 4000 Ctr. Zinkstaub pro Quartal gewonnen. — Zur Verbrennung der Hochofengase bei Dampfkesseln und Winderhitzern giebt Lürmann verbesserte Einrichtungen an (Zt. V. dt. Ing. **30**, 525).

2. Erzeugung des schmiedbaren Eisens.

a) **Raffination.** Das Entphosphorn des Roheisens wird nach Thomlius (Jern. Kont. Ann. 1886; Bg. u. H. Z. **45**, 227) mittels des Bell-Krupp'schen Processes in Ohio (Ver. Staat.) mit ausserordentlichem Erfolge betrieben; derselbe besteht, wie bekannt, im Roheisenschmelzen bei möglichst niedriger Temperatur mit Eisenoxydfutter. Der Phosphor wird dabei oxydirt und verschlackt, während der Kohlenstoff sich nicht bemerkenswert oxydirt. Das Eisen enthält nach Analysen des Verf. 3·5 C, 0·015—0·009 P, Spuren von Si und Mn, kaum nachweisbar S und Cu. — Nach einem neueren Verfahren von T. Twynam in London (Engl. P. 1796/1886) läuft das geschmolzene Roheisen in einen Flammofen mit neutraler oder basischer Bekleidung und wird dort mit basischer Schlacke behandelt. Die Metalloxyde der letzteren werden durch die Metalloide des Roheisens reducirt. Wenn das Eisen so reich an Silicium ist, dass die Schlacke schliesslich mehr als 20—25 Proc. Kieselsäure enthält, so wird Phosphorsäure reducirt und Phosphor geht in das Metall. In diesem Falle muss die Silicatschlacke abgestochen und frische Schlacke eingebracht werden, oder das entsilicirte Eisen kann nach dem Thomas-Gilchrist- oder nach dem Siemens-Verfahren behandelt werden.

b) **Herdfrischerei.** Der von v. Ehrenwerth früher (Oe. Z. **33**, 585) beschriebene dreiformige Herd von Forsberg in Skutskär hat nach demselben Verf. (Oe. Z. **34**, 313; St. u. E. **6**, 314) eine weitere Neuerung erfahren dadurch, dass mittels einer Bodenschraube der Boden des Herds in verticaler Richtung verstellbar gemacht wurde. Diese Einrichtung bezweckt, das Feuer

jederzeit in die Bedingungen zu versetzen, welche dem Verlaufe am zuträglichsten sind, d. h. das Frischen durch die Gleichmässigkeit im Verlaufe des Processes zu fördern. Der Boden wird daher im Beginne der Hitze gehoben, während des Aufbrechens und Einschmelzens zur Luppe in die gewöhnliche Lage gebracht. Derartige Frischfeuer stehen zu Hult in dauerndem Betriebe. In richtiger Verfolgung der dem dreiformigen Herd zu Grunde liegenden Idee ist man in Degorfors zu Versuchen in doppelten, d. h. Herden mit 2 gegenüber liegenden Arbeitsseiten und 4 Formen übergegangen.

c) **Puddelprocess.** Die Puddelarbeit hat eine wesentliche Verbesserung durch den von Karl Küpper, Director des Hochfelder Werks bei Duisburg, eingeführten Puddelofen erfahren; derselbe ist ein aus zwei in Verbindung stehenden Becken bestehender Doppelofen von 6·5 m Länge, 2·30 m Breite am Feuer, 2·05 m Breite am Arbeitsherd, bei 1·5 m Höhe; äusserer Mantel wie üblich aus gusseisernen Platten. Auf jeder Seite sind 2 Arbeitstüren; der Feuerungsrost hat einen Planrost und wird mit Unterwind aus einem Körting'schen Gebläse betrieben, indem der Wind zum Teil unter den Rost tritt, zum Teil vorgewärmt an der Feuerbrücke sich mit den in den Herd eintretenden Gasen mischt; die Hitze in dem 4 m langen Herde ist eine sehr gleichmässige. Nach den bereits auf mehreren rheinischen Werken erzielten Betriebsergebnissen wurden in einem Ofen (für Hufstabeisenqualität) pro Schicht 5158—5168 kg Eisen mit einem Abbrand von 8·6—10·5 Proc. und einem Kohlenverbrauch von 673—695 kg Kohlen pro 1000 kg Luppenstäbe dargestellt; für gewöhnliches Handelseisen waren diese Zahlen 5961—6087 kg, bei gleichem Abbrand und 610—675 kg Kohlen; auf den rheinisch-westfälischen Hütten stieg der Kohlenverbrauch auf 950—1300, bezw. 850—1050 kg Kohlen pro 1000 kg Eisen. Mit den Abhitzgasen konnten 19·7 kg Wasser pro Stunde und qm Heizfläche verdampft werden. — E. Tscheuschner bespricht (Chem. Ztg. **10**, 617) die Möglichkeit einer Entphosphorung des Luppeneisens im Schweissofen auf Grund früherer Betriebsergebnisse. — In einem Vortrage über „Ersparnisse in der Schweisseisenfabrikation" teilt Tucker (St. u. E. **7**, 226) Analysen aus den verschiedenen Stadien des Verlaufs einer Puddelcharge mit.

d) **Der Bessemerprocess.** *a*) **Der saure.** Das Interesse für die Ausbildung des Bessemerverfahrens ist noch immer der Kleinbessemerei zugewendet, für welche stetig handlichere Formen der Birnen erdacht werden. Von Franz Horn in Duisburg wurde eine Vorrichtung angegeben (D. P. 36426, St. u. E. **6**, 718), welche neben dem Auswechseln der Birne auch das Wiegen der mit Roheisen gefüllten Birne gestattet; die Birne ruht nicht auf eisernen Böcken oder gemauerten Pfeilern, sondern in hängenden Lagern, welche nach Entfernung der Lagerdeckel ein Herausnehmen der Birne nach unten gestatten. — Ueber Modification des Converters für kleine Chargen hielt Hardisty im Iron und Steel-Inst. einen Vortrag (St. u. E. **6**, 810), welcher die bekannten Constructionen von Witthöft, Witherow, Laureau, Walrand und Valton anführt. Gautier bezeichnet ihm gegenüber für kleine Chargen den Flammofen als empfehlenswerter, ebenso Stead.

Die Anfertigung von Birnenböden wird in dem Bochumer Verein für Bergbau und Gussstahlfabrikation (D. P. 35463) mittels einer Maschine ausgeführt, welcher ein Stampfer eigentümlich ist, der in seiner unteren Fläche Oeffnungen hat, durch welche die für die Windlöcher vorgesehenen Nadeln hindurchtreten können. — Als Material für die Ausfütterung der Birnen in dem Körper des Gefässes wird von der Bethlehem-Iron-Compagnie (Oe. Z. **34**, 597) eine Art Glimmerschiefer verwendet; Hals und Böden werden aus Feuerziegeln hergestellt. — Eine ausführliche Beschreibung des Bessemerbetriebes in Avesta giebt Ed. Gödicke (Oe. Z. **34**, 533, St. u. E. **6**, 621); das Werk steht unter Leitung von Dr. Tholander. Das Roheisen enthält etwa: Si 1·40—1·50, Mn 0·50—0·60, P 0·04—0·05, S 0·00—0·01. Ein Converter fasst 170—765 kg, ein grösserer 1275 kg. Die Windzuführung (Fig. 5) erfolgt durch 9 Formen mit je 13 Düsenöffnungen von 8 mm Durchmesser. Der Windkasten ist unten durch eine einfache Blechplatte geschlossen. Vor der Mündung des Converters wird eine Casperson'sche Pfanne befestigt. Nach dem Verschwinden der Flamme wird etwas Ferromangan zugesetzt. Beim Ausgiessen wird in den Hals der Mündung ein Ziegel als Schlacken- oder Schaumfänger eingesetzt, während am grösseren Converter die Pfanne an dessen Stelle tritt (vergl. F. Fischer, Oe. Z. **34**, 244). Das Fabrikat ist Flusseisen weichster Sorte; die Ursache der guten Qualität ist nach Gödicke dem exact geführten Hochofenbetriebe zuzuschreiben und rührt aus der Beschaffenheit des Roheisens die sehnige, seidenartige Textur des Avestastahls her. — Zum Ausgiessen des Stahls oder Flusseisens in die Blockformen wenden Kurzwernhart und Bertrand in Zuckmantel bei Teplitz in Böhmen (D. P. 38157) schräg geneigte, in der Längsachse geteilte und in Etagen über einander geschichtete Gussformen *P* (Fig. 6) mit den Guss-

Fig. 5.

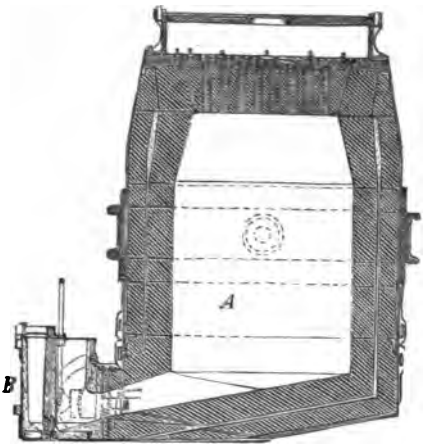
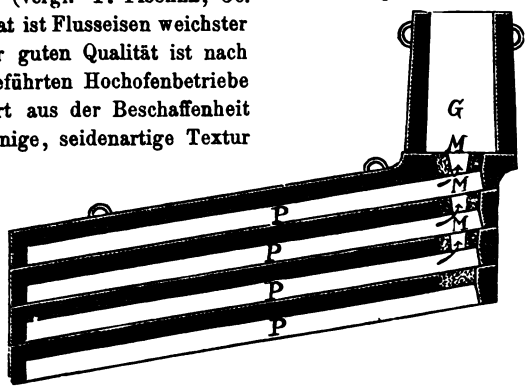


Fig. 6.



löchern *M* und dem allen Gussformen gemeinschaftlichen Eingusstrichter *G* an, um beliebig lange Ingots zu erzielen.

W. H. Fallets (Engl. P. 12 271/1886) zu Steelton in Pennsylvanien will Verbesserungen zum Giessen dadurch erzielen, dass er die Birne in eine Pfanne leert, welche auf Rädern läuft und mittels eines hydraulischen Kolbens von Coquille zu Coquille bewegt wird, über welchen der Verschlusspfropf mittels Handhebels gehoben wird. — Für den Transport des geschmolzenen Roheisens vom Hochofen zum Converter oder Flammofen sind grosse fahrbare Pfannen in Gebrauch, welche für den Inhalt von 5—15 t construiert werden (St. u. E. **6**, 277); die Bleche der Pfanne werden stumpf gegeneinander genietet und der Stoss im Innern mit einem Kupferstreifen bedeckt.

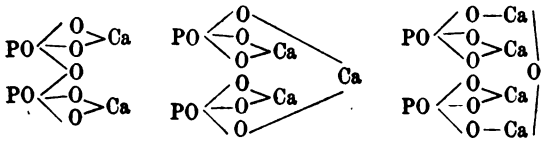
Eine Abänderung des Bessemerverfahrens führen R. Miller und N. E. Maccallum (Engl. P. 12 541/1886) in der Weise herbei, dass in einen Ofen, welcher mit Deckelverschluss versehen, ein Röhrensystem eingetaucht wird, dessen Röhren am unteren Ende einen auswechselbaren Kopf mit Düsen besitzen. Nachdem das Roheisen im Flammofen eingeschmolzen, wird das Gas abgestellt und das Düsenrohr in das Metallbad eingetaucht, worauf man den Wind bis zur Entkohlung des Roheisens einlässt. Aehnliches hatte schon Henry Bessemer erdacht; s. oben S. 5.

β) **Der basische.** Unter den für die Ausfütterung des basischen Converters geeigneten Materialien haben nach Lezius (Thonind. Z. **10**, 126) die Magnesiaziegel keinen rechten Eingang gefunden; man giebt für den Thomasconverter dem gebrannten Dolomit den Vorzug. Zur Herstellung der Ziegel wird Magnesit todt gebrannt und Soda, und bes. Teer als Bindemittel benutzt; die Steine werden in einem Mendheim'schen Ofen gebrannt. Eine wirkliche Neuerung bildet die Verwendung geschnittener Ziegel aus reinem Kalk seitens der Société anonyme des appareils Clapp & Griffith in Paris (D. P. 37 140). Die Kalksteine, welche nicht zu siliciumhaltig, aber magnesiahaltig sein dürfen, werden im Flammofen gebrannt und mittels Bandsägen zerschnitten; sie müssen entweder im Ofen oder in einem warmen Lagerraume aufbewahrt werden. Beim Aufmauern werden sie aneinander gerieben oder als Bindemittel Schlämmkreide oder entwässerter Theer benutzt.

Für den Verlauf des basischen Processes und die eigentlichen Bedingungen desselben durch die Bildung von vierbasischem Kalkphosphat in der Schlacke hat Hilgenstock in Hörde eine lichtvolle Erklärung gegeben. (St. u. E. **6**, 525, Ztg. V. dt. Ing. **30**, 660). Die flüssige Thomasschlacke ist ein in einander gelöstes Gemenge von Kalkphosphat und Metalloxyden und Magnesia neben überschüssigem Kalk; in der Bindung sämtlicher Phosphorsäure als Tetraphosphat des Calciums (61·20 CaO, 38·80 P^2O^5) findet der hohe Kalkszuschlag von 18 Proc. bei einem Eisen mit 3 Proc. Phosphor seine Begründung. Diese Phosphatstufe ist auch erforderlich als diejenige, aus der Phosphor durch metallisches Eisen nicht mehr reduciert wird, während dies aus dem dreibasisch phosphors. Eisenoxydul

möglich ist. Letzteres entsteht bei der Abscheidung des Phosphors aus dem geschmolzenen Roheisen und wird sofort in das vierbasische Phosphat übergeführt. — Kosmann versucht (St. u. E. **7**, 171) der Constitution des vierbasischen Kalkphosphats im Vergleich mit dem Bi- und Triphosphat den formelmässigen Ausdruck zu geben:

Biphosphat Triphosphat Tetraphosphat



In der wechselnden Stellung des exponirten Calcium- oder Sauerstoffmoleculs liegt das Merkmal der vor sich gehenden Oxydation des Phosphors sowie der Möglichkeit, mehr Calcium in die Verbindung des Triphosphats eintreten zu lassen. — Da nach der Entdeckung von Hilgenstock feststeht, dass die Thomasschlacke nicht ein Triphosphat mit überschüssigem Aetzkalk ist, so haben sich hiernach auch die Methoden zur Gewinnung phosphorsäurereicher Schlacken geändert. Scheibler (D. P. 34416; Ber. **19**, 1881) teilt den Kalkzuschlag in 2 Portionen und erzielt damit wieder eine Verbesserung des Thomasverfahrens. $^2/_3$ der nötigen Menge Kalk (12 anstatt 18 Proc.) werden vor Einfliessen des Roheisens in den Converter gegeben und bis zur Sättigung der Schlacke mit Phosphorsäure verblasen, wobei eine Schlacke mit 27—30 Proc. P^2O^5 resultirt; diese wird abgegossen. Nach Zusatz des Restes von Kalk wird geblasen, man erhält eine Schlacke mit 16—17 Proc. P^2O^5 und 22—23 Eisen, welche zum Hochofen geht. — Zur leichteren Zerkleinerung der Thomasschlacke schlägt L. Blum (Chem. Ztg. **10**, 1556) vor, die aus der Birne fliessende Schlacke durch einen Dampfstral zerstäuben zu lassen, bezw. wenn dies wegen des Betriebes nicht angängig, die Schlacke zuvor in eine Pfanne abzustechen und dann die Zerstäubung gesondert vorzunehmen; hierbei tritt auch eine Entschwefelung der Schlacke ein.

Um die alkalischen Zuschläge in einer besseren Form der Verwendung darzubieten, soll nach dem Vorschlage von B. Osann in Potsdam (D. P. 35438) in der Sodafabrik die Soda vor dem Calciniren in die Form eines Kugelstabs gegossen werden, so dass die einzelnen Kugeln leicht abgebrochen werden können.

Ueber ein combinirtes Verfahren zur Darstellung von basischem Flusseisen auf den Stahlwerken von South-Staffordshire berichtet W. Hutchinson (St. u. E. **6**, 686); daselbst wird in der sauren Birne nur die Entfernung des Siliciums in 4—8 Minuten dauerndem Blasen entfernt; das Metall wird in die basische Birne umgegossen, nachdem dieselbe mit 20 Proc. Kalk beschickt worden, und dann die Charge wie üblich vollendet; das Eisen hat 0·08 C, 0·004 Si, 0·05 P, 0·43 Mn. — Nach dem Verfahren von Th. Rode

in Düdelingen (D. P. 38577) soll nach vollendeter Entkohlung bezw. Entphosphorung des Roheisens in der Birne oder im Flammofen und nach Abfliessenlassen des grössten Teiles der Schlacke zum Zwecke der Entgasung, Desoxydation und Rückkohlung eine Mischung eingetragen werden, zu welcher für den basischen Process gemahlener gebrannter Kalk oder Dolomit mit heissem, wasserfreiem Teer oder sonstigen kohlenstoffhaltigen Körpern nach Art der basischen Ausfütterungsmasse vermengt werden, so dass sich die breiartige Masse noch mit der Schaufel abstechen lässt. Für den sauren Process tritt an die Stelle des gebrannten Dolomits: Sand, Thon, Chamotte oder Kieselguhr. Für den basischen Process eignet sich auch noch ganz besonders der natürliche Asphalt in rohem oder gemahlenem Zustande.

Von der Clapp-Griffith-Anlage der Oliver Brothers in Pittsburg giebt Witherow eine Beschreibung (Engineering **41**, 316) und Zeichnung (vergl. Stercken, Zt. V. dt. Ing. **30**, 695). — Auf die Darstellung freier Phosphorsäure und Alkaliphosphaten aus der Thomasschlacke mittels Oxalsäure hat G. Deumelandt in Potsdam (D. P. 38282) ein Verfahren begründet. — Ueber die Bedeutung des Thomasprocesses für die Landwirtschaft verbreitet sich A. Jensch (Zt. d. O.-S. Bg. u. H. Ver. **86**, 370).

c) **Der Martinprocess.** Die Stahlbereitung im Flammofen gewinnt gegenüber den Windfrischprocessen, dem sauren wie dem basischen, wegen der Handlichkeit und der leichteren Ueberwachung des Betriebs und namentlich seit der Einführung basischer Wandfutter und somit eines basischen Verfahrens an Bedeutung und Bevorzugung. In Frankreich und Luxemburg ist vorzugsweise der Flammofenprocess aufgenommen, dessen Anwendung in Oesterreich, Schweden, England und den Verein. Staaten stetig grössere Fortschritte macht. Die Anfertigung von Ofenmaterial aus Magnesia und Dolomit beschreibt Zyromski (St. u. E. **6**, 622). Der Hauptfabrikant desselben in Frankreich ist Michallet in Lorette. Gebrannte Ziegel aus Magnesit von Steiermark unterscheiden sich von solchen aus Euboeamagnesit durch höheren Thon- und SiO_2- und geringeren Magnesiagehalt; die Zusammensetzung der gebrannten Ziegel ist

	SiO^2	$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	CaO	MgO
Euboea	3·90	2·40	3·40	88·90
Steiermark . . .	8·63	8·40	0·50	81·23

Die Magnesiaziegel können direct mit kieselsauren Materialien in der Ofenbekleidung in Berührung gebracht werden, bei Dolomit muss zwischen diesem und den sauren Rohstoffen eine Isolirungsschicht eingebracht werden. Für basische Ziegel ist am besten Magnesia, für gestampfte Massen bester Dolomit zu verwenden. Die schon früher von Gillot (Eng. a. Min. J. **38**, 16) beschriebene Einrichtung und der Betrieb des basisch zugestellten Flammofens erfuhr eine weitere Erläuterung desselben Verfassers (Minutes of proceedings of the Inst. of Civil Engineers **77**, 297; Zt. d. O/S. Bg. u. H. Ver. **25**, 344); erwähnenswert ist, dass sowol in dem Flugstaube der

Gasgeneratoren sich 4·741, wie der Luftgeneratoren 2·995 P^2O^5 fanden, die Resultate auf Entschwefelung nicht sonderlich befriedigend waren. Eine ausführliche Beschreibung des Betriebs auf französischen Werken giebt Ch. Walrand (Oe. Z. **34**, 781). Die Magnesiaziegel werden aus 90 Teilen todtgebrannter mit 10 Teilen kaustischer Magnesia unter Zusatz von warmem Wasser hergestellt; von Wichtigkeit ist, dass in dem Ofen die Züge von Gas und Luft übereinander, möglichst lang, etwas stehend gegen den Herd geführt werden, so dass die Verbrennung im Herde zu Stande kommt. Das Roheisen wird an den Seiten, das Eisenschrott in der Mitte des Herdes eingesetzt, so dass beim Einschmelzen ein teigiges Gemenge entsteht, dessen Zustand so der Abscheidung von Si, C und P äusserst günstig ist. Zum Abscheiden des P wird dann noch Kalk oder Kalkstein zugeschlagen, worauf die Schlacke abgezogen und abermals gutes Stahlschrott und reine Eisenabfälle zugesetzt werden; nach abermaligem Ablassen der Schlacke kommen die Zusätze von Spiegeleisen, Ferromangan und Ferrosilicium, je nach Qualität des zu erzeugenden Stahls. — Die Anwendung von Chromeisenstein, sowol für den Boden wie die Seitenwände, bespricht Gautier (Iron **27**, 459; St. u. E. **6**, 504) und ebenso Victor Deshayes im Génie civil (X, 22) (St. u. E. **7**, 27); die in Bruchsteinen aufzuführenden Wandungen erhalten als Mörtel ein Gemenge aus 2 Vol. Chromerz und 1 Vol. SiO^2-freien Kalk; das Chromerz muss möglichst 40—45 Proc. Chromoxyd enthalten. Eine Aufnahme von Chrom aus dem Futter in das Eisenbad geschieht nur höchst unbedeutend oder fast garnicht. Für eine Charge von 4500—5100 kg Roheisen wird der Herd mit 300—500 kg Kalkstein und 100—200 kg Manganerz (bei schwefelh. Roheisen) beschickt; man bringt $^1/_3$ des Roheisens, 5—600 kg Gussschrott nebst Stahlabfällen ein und fügt nach dem Einschmelzen Abfalleisen in Mengen von 300—500 kg zu; die Schlacke wird abgezogen, weiter Eisen eingesetzt und Probe gezogen; ein etwaiger P-gehalt wird durch Zusatz der von Valton vorgeschlagenen Kugeln aus Kalk und Hammerschlag entfernt. Nach geschehener Entphosphorung und Entkohlung giebt man Zuschläge von Spiegeleisen oder Ferromangan. — Das vorstehende Verfahren bildet die Grundlage des von Valton und Remaury eingeführten sogen. neutralen Processes (St. u. E. **7**, 27; Oe. Z. **35**, 84); das erzielte, sehr weiche Metall wird mit Erfolg für dünne Bleche und Weissbleche, Nieten, Bandeisen u. s. w. verwendet. Der sehr geringe Kohlenstoffgehalt bedingt eine hohe Giesstemperatur, wodurch ein sehr dehnsames Metall entsteht, dehnsamer als die im basischen Converter oder basischen Flammofen erzeugten Metalle. Das Verfahren ist auf den Werken von Terrenoire, Bessège und Tamaris in Frankreich, sowie von Alexandrowski bei St. Petersburg eingeführt.

Den Betrieb der Flammöfen in den Verein. Staaten mit Wassergas, die Anordnung der Siemens-Martin-Anlagen beschreibt Fréson (Rev. univ. **20**, 402; St. u. E. **7**, 189; Oe. Z. **35**, 173); der Bau der mit Wassergas betriebenen Herdöfen ist viel einfacher, als der der Siemensöfen, dagegen sind die Gaserzeuger verwickelter; Luft und Gas mischen sich in einem

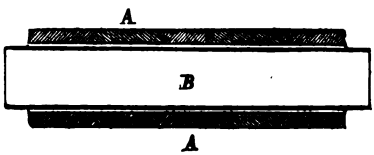
schrägen Winkel gegen den Herd; der Vorwurf, dass das Wassergas den Abbrand vermehre, ist ungerechtfertigt. — Eine Studie über die Abscheidung der Metalloide im basischen Flammofen gab Harbord vor dem Iron & Steel-Institute (St. u. E. **6**, 811); die Versuche wurden in einem Batho-Ofen von 5 t Inhalt mit einer Beschickung von $^2/_3$ Roheisen und $^1/_3$ Stahlschrott angestellt, bei welchen nach dem Einschmelzen alle halbe Stunden Metall- und Schlackenproben genommen wurden; sie sind unterstützt von Analysen und danach aufgestellten Diagrammen, und stellte Verf. auch Vergleiche zwischen der Geschwindigkeit der Abscheidung der verschiedenen Bestandteile im basischen Converter und im Puddelofen an. — Um den Flammofenprocess noch mehr dem Windfrischen zu nähern, hat W. Deighton zu Workington (Engl. P. 13275, St. u. E. **7**, 150) einen um seine Längsachse schaukelförmig zu bewegenden Ofen mit Düsen zur Einführung gepresster Luft versehen, so dass je nach der Stellung des Ofens der Wind oberhalb oder unterhalb des Metallbades wirken kann. — Der Theorie, dass der in Flammöfen zu erzeugenden Temperatur durch die Dissociation der Gase eine Grenze gesetzt werde, spricht Edw. Crowe (Engin. **42**, 595; Eng. a. Min. J. **42**, 457) ihre Berechtigung ab; im Gegenteil ist ersichtlich, dass mit wachsender Erwärmung des Ofens die Flamme länger würde und an Heizkraft gewinne bis zu dem Grade, dass sie die überschüssige Wärme in die Wärmespeicher hineintrage und dort zu Störungen durch Sinterungen Veranlassung gäbe; man habe danach mit fortschreitender Temperatur das Gasgemenge angemessen zu verdünnen. — Die weitere Entwickelung des Martinprocesses zeigt sich in den Versuchen, denselben mit ausschliesslicher oder vorwiegender Verwendung von Erzen durchzuführen, wie solche an mehreren Orten in Schweden vorgenommen und von Oldenstjerna (Jern. Kont. Ann. 1886, 2; Oe. Z. **34**, 622; Zt. d. O.-S. Bg. u. H. V. **25**, 288) beschrieben sind und womit man sich der directen Eisendarstellung nähert. Diese Versuche wurden zu Hammarby, Pershytta, Ankarsrum und Heltefors mit reichen Magneteisensteinen z. Th. mit aufbereiteten und brikettirten Erzen dieser Gattung angestellt, und bestand der Erzzusatz in $^1/_4$ Menge des Roheiseneinsatzes; nach 12—7stündigem Schmelzen erfolgte ein Eisen mit 0·04—0·06 C, 0·01—0·04 Si, 0·03—0·045 P, 0—0·02 S, 0·02—0·06 Mn.

d) **Directe Darstellung von Eisen und Stahl.** Mit ähnlichen Erzen wie vorstehend sowie mit Kiesabbrändern (zinkfrei), beide in Briketform, hat J. J. Saltery in Freiwaldau nach Bericht von Kosmann (Stzgber. V. f. Gew. 1886, 132) durch Reduction derselben in hessischen Tiegeln, wie in kleinen Oefen mit reducirenden Gasen ein stahlartiges, sehr reines Eisen dargestellt, welches nur der Umschmelzung für die weitere Verwendung bedurfte. Da die Reduction bei ziemlich niedriger Temperatur erfolgt, so sind die Kosten unbedeutend. — Ein ähnliches Verfahren hat Henderson nebst dazu gehörigem Flammofen mit 2 odes 3 Herden (Eng. a. Min. J. **42**, 439) angegeben; die pulverisirten Erze werden mit Kohlen

(6 Centner auf 1 Tonne) gemengt, mit Wasser, Syrup und etwas Kalkmilch angerührt, zu grösseren Stücken geformt und getrocknet in den Ofen eingesetzt; die Reduction soll mittels Gas und vorgewärmter Luft in einer Stunde erfolgen, der Erzschwamm wird dann im ersten Herd unter Zusatz von Spiegeleisen eingeschmolzen. — Auch Ch. J. Eames in New-York (D. P. 35205) erzeugt in einem Flammofen mit 2 Herden einen Eisenschwamm, indem er 80% Erz und 20% graphitischer Kohle mischt. — F. Siemens giebt für sein Verfahren der directen Flusseisendarstellung (D. P. 32309,[1]) den zur Ausführung desselben dienenden Ofen an (D. P. 37105), einen Flammofen mit rostförmig zugeführter Querwand, welcher gegenüber, in horizontalen Kanälen geführt, Gas und Luft eintreten. — Für die Reduction der Erze in Schachtöfen, in deren unterem Teile die reducirten Erze in erhöhter Temperatur geschmolzen werden, geben Schmidhammer und Fritschi Verfahren an; ersterer (St. u. E. 6, 465) lässt an der Stelle, wo der Saiger-Schacht in den Frischofen übergeht, mittelst Düsen Wassergas und Wind, beide vorerhitzt, eintreten. Adolphe Fritschi in Paris (D. P. 35903) erzielt bei ähnlich gekröpfter Form des unteren Ofens die Erhitzung einmal durch die etwas höher gelegene Einführung eines erhitzten Gemisches von atmosphärischer Luft und Kohlenoxyd, während in einem tiefer gelegenen Brenner reines, gleichfalls erhitztes Kohlenoxydgas eintritt. — Rob. Ebert (D. P. 35893) meint, eine vollständigere Reduction des Erzes zu erzielen, indem er die Verbrennung der Kohle verzögert, bis das Erz die Reductionstemperatur erreicht hat; diese Verzögerung wird durch Anmachen der Kohle mit Wasserglas bewirkt. — Bei dem Verfahren zur Reduction von Metalloxyden von Fel. Lüpschütz in Berlin (D. P. 38773) wird das Gemisch der Metalloxyde mit Reductionsmitteln nicht direct in die Chamotte- oder Graphittiegel *A* (Fig. 7), sondern in eine in letztere eingesetzte Blechbüchse *B* gefüllt und so den zur Reduction erforderlichen Hitzegraden ausgesetzt; die Blechhülsen und Tiegel können wiederholt gebraucht werden. Statt der Tiegel können auch Chamotte- oder Graphitröhren oder Retorten *A* (Fig. 8) verwendet werden. In diese wird eine Blechhülse (Schwarzblech) *B* eingeschoben und in dieser das Gemisch von Metalloxyd mit Reductionsmitteln, wie Kohle, Holz, Stärke, oder aber unter Durchleiten von reducirenden Gasen, wie Wasserstoff oder Leuchtgas, erhitzt. — Den verschiedenen Verfahren der directen Eisendarstellung spricht A. Ledebur (St. u. E. 6, 576) zur Zeit ihre ökonomische Leistungsfähigkeit und hinsichtlich der Qualität der erzielten Metallproducte auch ihre technische Bedeutung ab.

Fig. 7.

Fig. 8.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 42.

3. Verarbeitung des Eisens.

A. Durch Giessen.

a) **Formen.** Bei der hydraulischen Presse zur mechanischen Herstellung von Gussformen von Alb. Piat in Paris (D. P. 34592) ruht der Formkasten auf einem festen Untersatz auf; an einer Traverse über demselben ist die Druckplatte befestigt und kann die Traverse in verschiedenen mit der Hubhöhe wechselnden Höhenlagen an den Führungsstangen eingestellt werden; letztere sind mit ihrem unteren Ende an einem Querhaupt befestigt, welches von dem Kolben der hydraulischen Presse getragen wird, und erhalten ihre Führungen in Ansätzen, welche an der den Formkasten tragenden Unterlagsplatte angegossen sind. Die Druckplatte senkt sich durch den Niedergang des Kolbens in den Formkasten hinein und liefert den für das Einpressen des Formsandes erforderlichen Druck. — Eine Formmaschine zur Herstellung von Riemscheiben und Zahnrädern ist demselben Erfinder patentirt (D. P. 35364), welche gestattet, die Gussform nach dem ungeteilten Modelle des Gegenstandes herzustellen. — Eine von aussen heizbare Gussform rührt von Jam. Gray Lawrie in Glasgow her (D. P. 35554); der äussere Teil der Form ist aus feuerfesten Steinen hergestellt, der Kern aus ähnlichem Material; die aus Eisen oder Stahl bestehende Gussform darf nur so weit erhitzt werden, dass ein Weichwerden und Verziehen des Metalles nicht eintritt; da sich Form und Gussstück gleichmässig abkühlen, so wird der Guss dichter; eine Form aus feuerfestem Material kann nahe bis zur Temperatur des geschmolzenen Metalles erhitzt werden. Die Form nebst Kern wird in Ofenkammern hinein gelassen, welche durch Generatorgase geheizt werden, und sind in der Gussform Kanäle ausgespart, in welchen diese Gase circuliren; das geschmolzene Metall tritt unten ein und erfüllt steigend den Gussraum allmälig. — Zum Giessen von Muffen- und Flantschenrohren haben Bülde, Hildebrandt und Quatram in Berlin eine Centrifugal-Giessmaschine construirt (D. P. 34759), welche aus 3 Teilen besteht, der inneren Giessschale, der Umhüllungsschale und der Einflussschale; alle drei Stücke sind der Länge nach geteilt, und ist zwischen der Giessschale und der Umhüllungsschale als schlechter Wärmeleiter Sand oder Asbest eingestampft; die Einflussschale erhält die beiden andern in ihrer Lage. Diese Gussform ändert sich nach den Dimensionen der zu giessenden Rohre und ruht mittels Führungsleisten in der Giessmaschine, welche aus einem so weiten kräftigen Rohre besteht, dass es die dem grössten zu giessenden Rohre entsprechenden Formen aufzunehmen vermag; es ist an jedem Ende von einem Rillenring umschlossen, welche als Drehzapfen dienen; diese sind zwischen 4 Rollen gelagert, die auf der Peripherie der Giessmaschine verteilt sind, und von denen die unterste mittels Riemenscheibe in Drehung versetzt wird, wodurch das aufliegende Rohr mitgenommen

wird. — Das Verfahren zur Herstellung gusseiserner Röhren von Kudlicz[1]) in der Giesserei von Haniel & Lueg in Grafenort bei Düsseldorf ist von Kleinstüber beschrieben (Z. V. dt. Ing. **30**, 290). — Jüngst und Depre veröffentlichten (Z. Bg. H. u. S. W. **34**, 111) eine ausführliche Beschreibung der neuen Röhrengiesserei (Serlohütte) zu Gleiwitz. —

b) **Schmelzen und Giessen.** Ueber Schmelzversuche und Betriebsergebnisse des Herbertz'schen Dampfstralofens,[2]) in Verbindung mit der Untersuchung der abgehenden Gase, berichtet Beckert (St. u. E. **6**, 399); auch Lederer beschäftigt sich eingehend mit dem Ofen (Glas. Ann. **19**, 172). Die seit Erteilung des Patents vorgenommenen Verbesserungen erstrecken sich auf die Bewegungsvorrichtung des Herdes und den Sauger, welch letzterer ein Doppelrohr erhalten hat; hierdurch ist der Dampfverbrauch von 170 auf 70 kg pro Stunde gefallen; Körting'sche Sauger sollen sich an dieser Stelle nicht bewährt haben. B. fand den Dampfverbrauch bei einer Düse von 10 mm zu 92·2 kg pro Stunde. Die Verbrennung des Coks ist eine sehr vollkommene und beträgt der Coksverbrauch 9·9 Proc. des Eiseneinsatzes, der Abbrand von Eisen nur 2·66 Proc. Trotz der Gegenwart von freiem Sauerstoff infolge Luftüberschusses ist die Veränderung des Eisens eine geringe, geringer sogar als in den meisten mit Gebläse betriebenen Oefen. — Verbesserungen an Cupol- und Hochöfen will Boult in London (Engl. P. 9711/1886) dadurch herbeiführen, dass in einem mit Wind betriebenem Gaserzeuger entwickeltes Gas durch den Windkasten in den Ofen eingeführt wird und über demselben vorgewärmte Luft in einer schräg um den Ofenschacht verteilten Zone zur Verbrennung des Gases eintritt, wie dies bei dem Ofen von Greiner und Erpf der Fall. — Em. Servais und Lezius (D. P. 35906) bewirken ein directes Reinigen und Frischen des Gusseisens in der vor dem Cupolofen aufgestellten Pfanne dadurch, dass durch den mit einem Rohr versehenen Pfannendeckel Luft in das Eisenbad eingeführt wird. — Ueber die Zusammensetzung des Roheisens für Hartgussräder, wie es in Nordamerika beliebt ist, werden Analysen gegeben (Rev. univ. **19**). —

B. Durch Schmieden, Walzen, Ziehen u. s. w.

a) **Wärmeapparate.** An dem Schmiedefeuer von E. Pergande in Perleberg (D. P. 36503) wird die Zuführung des Windes durch einen, unterhalb des mit schlitzförmiger Düse versehenen Esseneisens angebrachten Schieber regulirt; ausserdem ragt von unten ein senkrechter Schieber in die Düse hinein, welcher durch ein Excenter gehoben und gesenkt werden kann, und mittels dessen die Düsenöffnung von Schlacken befreit werden kann. — W. Lorenz's Schmiede- und Härteofen (D. P. 36309) besteht aus einer Tragsäule mit einem in mittlerer Höhe angebrachten kelchförmigen Kohlen-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 43. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, S. 17.

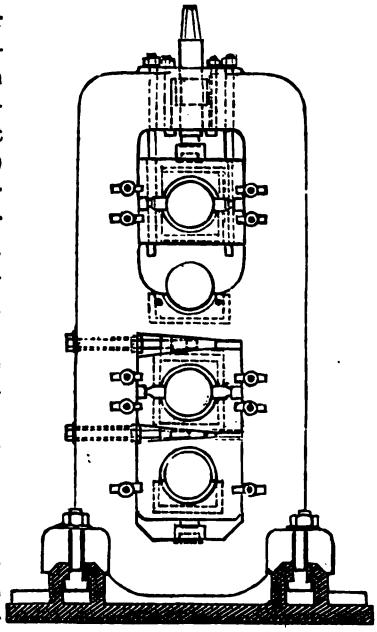
becken und einem oberen flachen Rostträger, in welchem ein beckenförmiger Rost eingelegt ist; innerhalb der hohlen Tragsäule wird der Wind in einem Rohr zugeführt und durch ein von aussen verstellbares Kegelventil regulirt; durch die herabfallenden Kohlen- und Aschenteile wird er vorgewärmt. — Eine sich selbst regulirende Windform für Schmiedefeuer hat W. Reiss in Philippsburg (D. P. 34972) construirt, bei welcher der zugeführte vorgewärmte Wind einen unter dem Düsenmaul in Stiften aufgehängten Ring von rinnenförmigem Querschnitt zu heben hat, bei geringer Pressung entweicht der Wind nach dem Düsenmaul, in dem der Ring sich auf einem unter dem Maul eingehängten Hute hebt; bei stärkerer Pressung hebt der Wind den Ring in den Stiften, so dass der Querschnitt für den Windstrom verengt wird und der Wind sich selbst drosselt. — Von B. und S. Massey in Manchester ist ein Schmiedeherd für grosse Stücke ausgeführt (Rev. univ. 1886 306), welcher aus einem gusseisernen hohlen Kranz von 1·524 m äusserem und 0·9 m inneren Durchm. besteht und eine ganze Höhe von 0·5 m hat; in die untere Abteilung tritt der vorgewärmte Wind und wird durch äussere Rohrkrümmer in die obere Abteilung geführt, welche mit Wasser gefüllt ist und durch welche drei dadurch gekühlte Düsen reichen. In den Rohrkrümmern sind Regulirschieber angebracht. Der ganze Herd wiegt 1300 kg. — Der Gaserzeugerofen von Smith-Casson (Eng. **41**, 370) besteht aus einem teilweise mit Rost versehenen Vergasungsraum, hinter dessen, der Schüttwand gegenüber liegender Wand ein Rohr eingelegt ist, in welches unter dem Boden des Generators her die zu erhitzende Verbrennungsluft mittels Ventilator eingeführt wird. Die so vorgewärmte Luft wird in Kanälen, welche dem Gasleitungskanal zur Seite liegen, zum Ofen geführt, um dort, mit den Gasen gemischt, in den Ofen einzutreten. Durch diese längere Berührung mit der heissen Gasleitung wird die Luft auf 430—800° C. erhitzt. Der zugehörige Schweissofen ist 10 auf $7\frac{1}{2}$ Fuss gross und ist in 45 Minuten eine Hitze für die eingesetzten Eisenstücke zu erreichen.

b) **Schmiedevorrichtungen.** Zum Schmieden schwerer Schmiedestücke nach dem System von Whitworth haben Davy Brothers zu Sheffield für die Panzerplattenfabrik von Cammell & Co. daselbst eine 4000 t hydraulische Schmiedepresse gebaut (Eng. **41**, 393); die 2 Hauptdruckstempel haben 36 Zoll im Durchmesser und 7 Fuss Hub; die Wasserdruckkraft wird von drei Einzeldruckpumpen von 6 Zoll Durchmesser und 12 Zoll Hub geliefert. — Eine ähnliche Schmiedepresse mit Druckwasserbetrieb nach dem Patent von Tweddell, Platt & Fielding (Dingl. **260**, 362), mit bewegtem Querhaupt und 3 Presscylindern ist so eingerichtet, dass mit der verschiedenen Kuppelung der letzteren je nach der Grösse der Schmiedestärke ein dreifach verschiedener Druck ausgeübt werden kann. Die Ausführung derselben erreicht einen Gesamtdruck von 5000 t. — Der Luftdruckhammer, Patent Arns (St. u. E. **6**, 364), besteht aus einem glatt durchbohrten Cylinder, in welchem ein Kolben vermittelst einer Kurbel auf und ab bewegt wird; unter dem Kolben, aber getrennt von diesem, ist in

dem Cylinder beweglich der cylindrische Hammerbär eingeschlossen; zwischen beiden befindet sich an der äusseren Cylinderwand ein Lufthahn. Geht der Saugkolben aufwärts, so zieht die Verdünnung der Luft den Hammerbär in dem Cylinder aufwärts; geht im nächsten Augenblicke der Kolben nieder, so wird durch die Verdichtung der inneren Luft der Hammerbär mit Wucht auf den Ambos geworfen. Durch den Lufthahn kann man die Stärke des Schlages reguliren. — Die Anfertigung von schmiedeeisernen Rädern nach dem System Arbel beschreibt Hetzler (Zt. V. dt. Ing. **30**, 881).

c) **Walzwerke.** Neue Profileisen-Universalwalzwerke hat Hugo Sack zu Duisburg (St. u. E. **6**, 765) construirt und unter eingehender Angabe der Walzenkalibrirung für Kreuzeisen und ⊢⊣-Eisen (Bauträger) beschrieben. Dass im Profilgeschäft, trotz der Fortschritte in der Flusseisenindustrie, phosphorhaltiges kaltbrüchiges Schweisseisen noch immer die Oberhand über Stahl- und Flusseisenträger hat, das hat seinen Grund darin, dass die Streckung der einzelnen Profilteile nicht gleichzeitig erfolgt; S. gelangt daher mittelst seiner zum Vor- und Rückwärtswalzen eingerichteten Universalwalzwerke zu einem rationellen Walzprocess. — Die Construction eines Walzenständers giebt F. A. Custor zu Köln (D. P. 37056) an, in welchem die Verschiebung aller (3) Walzen in verticaler wie horizontaler Richtung bewerkstelligt werden kann. — Bei dem Doppel-Zwillings-Walzwerk für Façon- und Feineisen von L. Glaser in Berlin (D. P. 38071) (Fig. 9) liegen die beiden Walzenpaare in einem Ständer und in einer Verticalebene und arbeiten von einander unabhängig, indem die Unterlagen der untersten und der dritten Walze feste Lager haben, während die zweite und vierte Walze, von unten gerechnet, vertical verstellbar sind. — Als federnde Sicherheitsstücke für Walzwerke legt Heinr. Bleckmann in Mürzzuschlag eine Anzahl flach kegelförmiger Scheiben aus gehärtetem Federstahl zwischen der Spindel der Walzen und dem Walzensattel ein, welche jeden auf den Walzensattel ausgeübten Stoss aufnehmen und durch die ganze Scheibenreihe hindurch fortpflanzen. — Das Anschweissen von gusseisernen Walzenzapfen an kalibrirten Walzen beschreibt Thiersch im „Prakt. Masch. Constr." (Metallarb. **18**, 27).

Fig. 9.



In einer Abhandlung über die Schienenverbindung und die Dauer der

Stahlschienen geht Chr. Pet. Sandberg in London (St. u. E. **6**, 320) auf die chemische Zusammensetzung des Schienenmaterials, die Prüfung der Stahlschienen und die Wahl des Schienenprofils in Bezug auf Abnutzung und Dauer der Schienen ein und schlägt die Einführung der Fussschiene von 50 kg Gewicht pro Meter vor; letztere hat jüngst auf den belgischen Staatseisenbahnen Eingang gefunden (St. u. E. **7**, 194). — Aus dem Reisebericht von B. Trasenster (Rev. univ. **18**, 2) giebt Daelen die Beschreibung der Schienen-Triowalzwerke auf den Edgar Thomson und Bethlehem Iron works in Nordamerika (St. u. E. **6**, 317); Zt. V. dt. Ing. **30**, 1070). Das Triowalzwerk ist erwähnenswert wegen der von Holley und John Fritz erdachten und von Hunt, Troy und Jones weiter ausgebildeten Vorrichtung zur maschinellen Handhabung der Walzstücke (Gleitschiene zum Transport des Blocks von einem Walzentisch zum andern). — Eine Beschreibung der verschiedenen Systeme von Radreifen-Walzwerken giebt M. Geitel (Glas. Ann. **19**, 103).

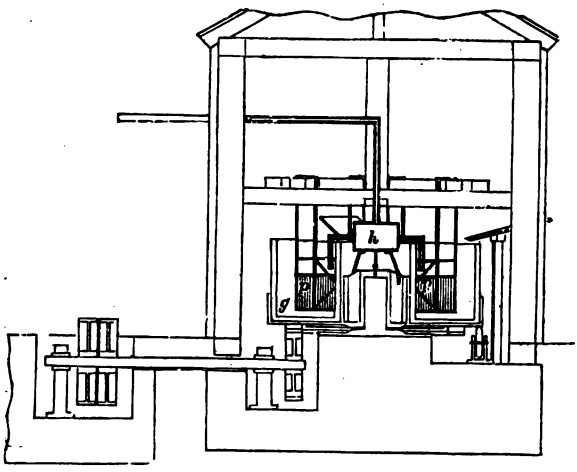
Unter den Walzenzugmaschinen ist durch R. M. Daelen die Construction einer solchen als Receiver-Compound-Maschine (St. u. E. **7**, 184) gegeben, welche auf den Sandwiken Jernwerks in Schweden durch die Köln. Maschinenbau-Actien-Gesellschaft zur Ausführung gelangt ist. Die Anordnung der beiden an einen Zapfen angreifenden und um 90° zu einander versetzten Cylinder zu einem stehenden und liegenden Cylinder lässt die Maschine als Zwillingsmaschine erscheinen. — Eine Reversir-Walzenzugmaschine ist nach der Construction von Stevenson (St. u. E. **6**, 716) auf den Woodside Steel and Iron Company in Coatbridge aufgestellt worden. St. schreibt einen grossen Teil der Brüche an Blechen den unruhigen Bewegungen der Reversirmaschine zu, welche die Gleichförmigkeit des Materials stören und die Festigkeit beeinträchtigen. Das Reversirwerk wird von drei Dampfmaschinen getrieben, von je 914 mm Durchmesser bei 1066 mm Hub. Die beiden aussen liegenden Maschinen sind an 2 Kurbelwellen gekuppelt, welche sie in einer stets zu einander entgegengesetzten Richtung bewegen; diese Wellen sind mit ihrem einen Ende je mit der in der Mitte stehenden Maschine verbunden, welche dadurch, dass dieselbe mit 2 in entgegengesetzter Richtung arbeitenden Kurbelstangen verbunden ist, die Wellen so kuppelt, dass sie die Kraft aller 3 Cylinder gegen einen von der Walzenstrasse kommenden Widerstand vereinigt.

Zum Walzen von Blechen bewältigt die Technik immer grössere Dimensionen. Auf Borsigwerk in Oberschlesien ist eine Walzenstrasse mit Walzen von 3·5 m Ballenlänge montirt, auf welcher, da derselben 4 schwere Dampfhämmer und Schweissöfen entsprechender Grösse beigegeben sind, Bleche aus Schweisseisen im Gewicht bis zu 7000 kg hergestellt werden können, das Walzwerk liefert Platten von 5 mm Stärke bis 2·3 m Breite und 9 m Länge, runde Scheiben von 20 mm aufwärts bis zu 3·4 m Durchm.; ferner mit Hülfe einer starken Presse gebördelte Kesselböden bis zu 3 m Durchm.; zum Ausglühen der Platten dient ein Glühofen von 3·5 m lichter

Herdbreite bei 12 m lichter Länge. (St. u. E. 7, 71). — Bei dem Blechwalzwerk von J. Weidtmann (D. P. 36597) sind zur Verhinderung der Durchbiegung der Arbeitswalzen denselben sehr kräftige Druckwalzen beigegeben, von denen das Gewicht der oberen Arbeitswalze nebst Zubehör durch Hebelgewichte ausbalancirt ist. — Den Entwurf zu einem Panzerplatten-Walzwerk mit Horizontal- und Verticalwalzen, auf welchem Panzerplatten bis zu 10000 kg Gewicht und 0·1 m Dicke aus Martinblöcken hergestellt werden sollen, lieferte die Märkische Maschinenbau-Anstalt zu Wetter a. d. Ruhr (St. u. E. 6, 575). Zum Auswalzen von Blechringen für Dampfkessel aus einem Stück ohne Naht ist nach Rev. univ. 1886 in Barrow ein grosses Walzwerk nach Art der Radreifen-Walzwerke erbaut worden; dasselbe wiegt 300 t, ruht auf einer Fundamentplatte von 11 m Länge und 5·2 m Breite; die Walzen haben 0·56 m Durchm. und 1·22 m Länge; es können Ringe von 4·88 m Durchm. breit, 22 m Höhe gewalzt werden. Die Antriebsmaschine hat 3000 HP, macht 100 Touren pro Minute und wiegt 140 t, der Antrieb der Walzen geschieht durch Winkelzahnräder von 12 t Gewicht. — Auf ähnliche Weise werden nach dem Verfahren von S. Fox in Leeds (D. P. 34538) gewellte Dampfkessel-Flammrohre auf einem Walzwerke dargestellt; die Blechtafeln werden vorher zu einem Rohre gerollt und in der Längsfuge zusammengeschweisst; das Walzwerk besitzt gewellte, mit einander durch Räder verbundene Walzen mit einer Längsnuthe zur Aufnahme der nicht zu wellenden Schweissstelle. — Blechscheren, u. a. für warme Stahlblöcke von 260×260 mm Querschnitt, für Flusseisenbleche von 50 mm Stärke mit 3 m langen Messern, fertigt die Kalker Werkzeugmaschinen-Fabrik von Breuer, Schuhmacher & Co. (St. u. E. 6, 364). Die Verwendung von Blechen zu Röhrenleitungen bespricht Hamilton Smith nach den bei dem hydraulischen Grubenbetrieb in Californien gemachten Erfahrungen vor dem Iron und Steel Institute (Iron 27, 457 Glckf. 22, 52). — Einen Gasofen zum Wärmen schmiedeeiserner Rohre construirte A. Schlotterbose in Meiderich-Ruhrort (D. P. 34000). — Die Vorrichtungen zum Drücken von Blechbüchsen von der Compagnie des Ateliers de St. Etienne bestehen (Rev. univ. 1886, 62, Dingl. 261, 521) in einer Drehbank, auf welcher die Blechscheibe durch umlaufende Rollenkränze gegen ein von der zu erhaltenden Form gearbeitetes Futter gedrückt werden. — Schaufeln werden von Hussey, Binns & Co. in Pittsburgh aus Tiegelgussstahlblöcken hergestellt (St. u. E. 7, 70), indem die Blöcke zu einer die Schaufel vorbereitenden Platte gegossen werden, welche Platten dann zwischen Vorwalzen halb ausgewalzt und zwischen excentrischen Walzen fertig gewalzt werden, so dass dieselben in der Mitte eine die sonstige Rippe ersetzende Verstärkung erhalten. — Die Fabrikation von Sägeblättern erfolgt in der Fabrik von Ducoujon zu Paris (St. u. E. 7, 227) in der Art, dass die aus Stahlblech geschnittenen Blätter mehrere Male glatt gewalzt, dann im Dunkeln in einem Ofen unter Verhütung des Luftzutritts in die passende Hitze gebracht und in ein Rüböl bad getaucht werden. Der so gehärtete Stahl wird zum Anlassen

zwischen erwärmten Roheisenplatten in Maschinen durchgeholt, worauf die Zähne eingeschnitten, die Blätter kalt gerichtet und auf Schmirgelscheiben polirt werden. — Zum Reinigen der Bleche hat Fr. Heymann in Schwerte (D. P. 37 989) eine Vorrichtung hergestellt (Fig. 10), welche aus dem rotirenden, durch Klappen verschliessbaren Gefässe *g* zur Aufnahme der Säure und der in kupferne Körbe *p* eingelegten Bleche besteht, in Verbindung mit dem über der Mitte von *g* aufgestellten Behälter *h*, aus welchem Dampf in das Gefäss *g* strömt, um die Säure zu erhitzen.

Fig. 10.



Bei dem Verfahren von Joh. Arth. du Rietz in St. Petersburg (D. P. 38284) zum Verzinken von Eisenblechen (Fig. 11-12) wird ein Bad aus Blei und Zink angewendet, in welchem die beiden Metalle in einer mit einer Scheidewand versehenen Pfanne wie in einem communicirenden Rohre angeordnet sind, so dass die zu verzinkenden Gegenstände zuerst durch das flüssige Blei und dann durch die niedrigere Zinkschicht in dem anderen Schenkel gezogen werden. Dadurch werden die Gegenstände in dem flüssigen Blei vorgewärmt, die Bildung von Hartzink möglichst vermieden und eine dünne, sehr haltbare Zinküberzugsschicht erzielt. Zur Ausführung dieses Verfahrens

Fig. 11.

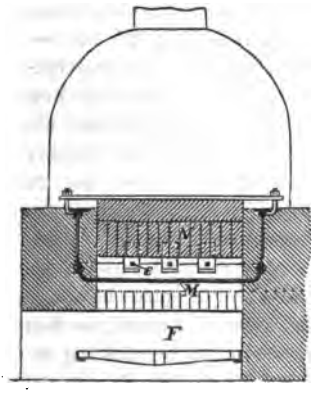
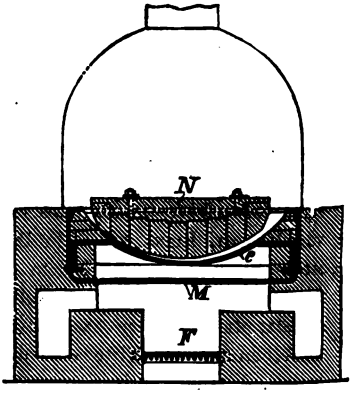


Fig. 12.



dient ein mit Feuerung *F* versehener Kessel *M* mit feuerfesten Seitenwänden, einer feuerfesten Scheidewand *N* und den Eisenträgern *e*, welche ganz unter Blei liegen. (Eine ähnliche Vorrichtung war schon 1867 auf der Pariser Weltausstellung ausgestellt. Ref.)

d) **Drahtzieherei.** In der Drahtzieherei stehen die Mittel zur Verhütung oder Entfernung des Glühspans im Vordergrunde; eine Vorrichtung zur Drahtreinigung von Fr. Heymann su Schwerte (D. P. 35265) besteht darin, dass in der Mitte einer, sich um ihre Achse drehenden Trommel ein nach beiden Enden konisch geformtes Rohr angebracht ist, welches an einem der Böden der Trommel festgenietet ist. Die zu reinigenden Drahtringe werden um dieses Rohr gelegt, darauf die Trommel mit Sand beschickt, geschlossen und in Drehung versetzt, während durch ein Rohr Dämpfe einer Säure eingeleitet werden. — Die Verhütung von Glühspan erzielt G. Printz jr. zu Aachen (D. P. 37998), indem der von Fett gereinigte Draht durch ein Bad von Salzsäure und dann durch einen mit Borax gefüllten Trog gezogen wird, worauf er in einem Gasfeuer unter Luftzutritt bis zur Rotglut erwärmt und zur Abkühlung durch einen längeren Kasten geleitet wird, in dem ein heisser Luft- oder Gasstrom umläuft. — Eine das Drahtziehen befördernde Fettbeize stellt F. Vogel (Oestr. P.) in Bruck a. d. M. durch Mischen von Schweinefett mit 20—40 Proc. concentrirter Schwefelsäure und Lösen dieses Gemisches in Wasser her (Dingl. **262**, 285); die Anwendung dieser Beize gestattet ein so leichtes Durchziehen, dass man den Draht 1—2 mal weniger oft zu glühen braucht. — Die Drahtglühretorte von Kissing & Möllmann in Bösperde (D. P. 37310) besitzt ein ausziehbares inneres Rohr, durch welches die Heizgase zur gleichmässigen Erwärmung des Drahts hindurchstreichen. — Eine Drahtzerreissmaschine von Mohr & Federhaff in Mannheim ist von Roch beschrieben (Jahrb. f. Bg. u. H. W. i. Sachs 1886, 120). — Die Verarbeitung von Draht zu Nähnadeln besprach W. Wolff zu Ichtershausen (Ver. f. Gew. Sitzgsber. 1886, 240); der Behauptung desselben, dass zu dieser Fabrikation ausschliesslich nur englischer Draht sich eigne, wird energisch entgegengetreten (St. u. E. **7**, 39). — Die Fabrikation von französischem Draht seitens der Compagnie des Forges de Châtillon et Commentry beschreibt Max de Nansouty (Génie civil 1887, Febr.; St. u. E. **7**, 225), durch welche sich Frankreich gegenüer der englischen und deutschen Einfuhr von Draht in besseren Sorten auf eigenen Fuss gestellt hat. — Ueber Stahldraht von besonders hoher Festigkeit, sog. „Fowlers special" sprach Percy vor dem Iron a. Steel Institute (Iron **27**, 425; St. u. E. **6**, 502).

e) **Weitere Behandlung schmiedbaren Eisens.** Das Inoxydiren oder Brüniren von Stahl-, Guss- oder Schmiedeeisen geschieht nach dem Verfahren von Aug. de Méritens (D. P. 37596) wie folgt: Das zu brünirende Metall wird am positiven Pol in einem Bade von heissem oder auch kaltem Wasser angeordnet, während irgend ein anderes Metall oder Kohle den negativen Pol eines elektrischen Stromes bildet. Sobald sich eine gleich-

förmige Schicht von Eisenoxyduloxyd niedergeschlagen hat, wird das Metall aus dem Bade genommen und trocknen gelassen. Hierauf wird dasselbe durch Bürsten stark glänzend gemacht und von neuem in das Bad gegeben und so weiter, bis der schwarze Ueberzug die genügende Stärke erhalten hat. — Um stark von Rost angegriffene Gegenstände aus Eisen davon zu befreien, taucht man dieselben nach A. Vosmaer (St. u. E. **7**, 226) in eine ziemlich gesättigte Lösung von Zinnchlorid, $SnCl^2$; nachdem die Gegenstände 12—24 Stunden darin verblieben, werden sie heraus genommen, mit Wasser und Ammoniak abgespült und schnell getrocknet. — Das Emailliren von Dachplatten aus Flusseisenblech führen J. Fliegel und Ed. Püttmann in Hagen (D. P. 34396) aus, indem die aus kiesel-, bor-, zinn- und salpetersaurem Natron und Kalk geschmolzene Emailmasse mittelst eines Schleuderapparats aufgetragen und zum Einbrennen ein dreiteiliger, mit einem Kühlraum verbundener Muffelofen benutzt wird. — Ueber verzinktes Eisen und dessen Anwendung liegen Angaben von Georg (Zt. V. dt. Ing. **30**, 721) vor. Dr. Kosmann.

Anhang.

Ueber die **Technik der Weissblechfabrikation** hat Wilh. Stercken interessante Mitteilungen in einer vom Ver. z. Bef. d. Gewerbfleisses preisgekrönten Schrift gemacht. Der Herr Verf. teilt uns darüber das Folgende mit: Die Abhandlung beginnt mit der Entwickelung der Weissblech-Industrie im sächsischen Erzgebirge, schildert ihre Uebersiedelung nach England im Jahre 1650 und die nachherige Ausbreitung in Deutschland, Oesterreich und Frankreich. Ueber die Technik wurde erst im Jahre 1725 Näheres bekannt. Von da an findet man die wesentlichen Verbesserungen der Apparate und Verfahren in englischen Patenten niedergelegt, die von der Gesamtentwickelung ein klares Bild geben, weil alle Fortschritte den Bemühungen der Engländer zu verdanken sind.

Bei der Herstellung des Schwarzblechs werden die einzelnen Verfahren zur Umwandlung des Roheisens in Schweiss- und Flusseisen besprochen. Das im Frischfeuer und Puddelofen entkohlte Eisen ist in den letzten Jahren fast ganz durch das Flusseisen verdrängt worden. Letzteres wird gegenwärtig im Siemens-, sauren und basischen Bessemer- und im Clapp-Griffiths-Ofen hergestellt. Eine untergeordnete Rolle spielen einstweilen noch die kleinen Bessemer-Birnen nach dem Vorschlage von Davy in Sheffield.

Das Walzverfahren und die Wärmöfen bieten wenig Neues. Bemerkenswert ist allein ein Vorschlag von Henry Bessemer, $^1/_2$zöllige Platinen in einem einzigen Walzendurchgang auf Schwarzblechstärke auszuwalzen.

Beim Beizen des Schwarzblechs behufs Entfernung des Glühspans sind in den letzten Jahren ganz erhebliche bis dahin noch wenig bekannte Fortschritte gemacht worden. Diese betreffen besonders die englischen Beizmaschinen, welche in allen grösseren Werken des Continents und Englands in Betrieb stehen. Dadurch wird nicht allein die Production gesteigert, sondern auch die Beizarbeit sehr vereinfacht. Die neuesten Maschinenbeizen

von Hutchings, Morris und Grey, welche den Beiz- mit dem darauffolgenden Waschprocess verbinden, bewegen je einen mit Blechen gefüllten Korb in dem Beiz- und in dem Waschbottich gleichzeitig hin und her, während ein dritter Korb entleert und mit noch ungebeizten Blechen gefüllt wird. Die Handbeizen, bei welchen kleinere mit Schwarzblech gefüllte Körbe in mit Säure gefüllte Beiztröge von Hand eingesetzt und herausgenommen werden, sind kaum noch in Anwendung. Als Beize benutzt man verdünnte und durch eine Dampfschlange erwärmte Salz- und Schwefelsäure. Die Beiztröge bestehen aus Holz oder Eisen (ersteres mit oder ohne, letzteres nur mit innerem Bleiblechbelag), Blei oder Stein.

Das früher übliche Scheuern der Bleche ist in Folge Verwendung des mit nur wenig Glühspan bedeckten Flusseisens fast ganz überflüssig geworden.

Das Glühen der Bleche zur Aufhebung der beim Walzen erlangten Sprödigkeit findet seit 1829 in geschlossenen eisernen Glühkisten statt. Die Ofen-Constructionen für die Kisten sind verschieden. Trotz der grossen Vorteile wird die Gasfeuerung noch wenig, die Regenerativheizung gar nicht angewandt. Die Canalglühöfen mit sich continuirlich bewegender Sohle sind in einzelnen Werken mit Erfolg in Betrieb. Der Vorschlag, die der Verbrennung sehr ausgesetzten gusseisernen und neuerdings die schmiedeeisernen und gussstählernen Glühkisten durch solche aus gebranntem Thon zu ersetzen, scheint keinen Anklang gefunden zu haben.

Nach dem Glühen folgt das vor 1816 eingeführte Kaltwalzen der Bleche behufs Glättung der Oberfläche, was eine glänzende Verzinnung und einen Minderverbrauch an Zinn nach sich zieht.

Die Bleche werden dann nochmals geglüht, um sie wieder geschmeidig zu machen, worauf die Fertigbeize folgt, nach welcher die Bleche, wenn sie nicht sofort zur Verzinnung gelangen, in stehendem Wasser aufbewahrt werden. Zur Verzinnung benutzt man reines Zinn für Glanzbleche und eine Legirung von 1 Teil Zinn mit 3 Teilen Blei für Mattbleche. Zinn-Zink-Legirungen werden nur in Frankreich zu für Dachdeckungen bestimmten Blechen verwandt. Zur Bedeckung der Metallbäder und zur Füllung der Fettkessel dient fast nur noch afrikanisches Palmfett, welches weniger gesundheitsschädliche Dämpfe entwickelt, als der früher allgemein übliche Talg.

Als Ersatzmittel ist bei englischen Verzinnmaschinen der sog. „flux“ in Gebrauch; dies sind Mischungen von Fetten mit Chlorzink, Salmiak u. s. w., welche eine beizende Wirkung auf die Bleche ausüben, aber dem Rosten leicht ausgesetzte Bleche ergeben.

Die Verzinnherde haben gewöhnlich fünf Kessel, von denen die beiden äusseren mit Fett, die drei mittleren mit Zinn gefüllt sind. Das Eintauchen und Herausnehmen der Bleche erfolgt bei den ersten vier Kesseln vermittelst Handzangen, beim fünften Kessel durch die im Jahre 1860 erfundenen Walzen, welche gleichmässig stark verzinnte Bleche herstellen. Die Herde und ihre Bedienung sind jetzt im wesentlichen überall gleich. Geringe Abweichungen finden sich in Frankreich. In derartigen Herden werden Bleche bis zu 1×2 m Grösse hergestellt.

Die Bestrebungen der Engländer gehen hauptsächlich dahin, die Zahl der Kessel und damit die Handarbeit zu vermindern. Das Ergebnis derselben ist u. a. die Taylor-Leyshon'sche Verzinn-Maschine mit nur einem Kessel. Dieselbe ist auf dem Continent in einigen Exemplaren, in England aber in grösserer Zahl verbreitet und liefert wenig haltbare Weissbleche kleineren Formats. Für grössere, besonders die sogenannten Meter-Bleche, wendet man in England häufig Halbkreiskessel mit im Zinn liegenden Transport-Walzen an, die das Blech von einer Seite des Kessels zur anderen durch das Zinn führen. Alle diese Verzinn-Maschinen sind aber bis jetzt nicht im Stande, ebenso gute Bleche zu liefern, wie die alten 5kesseligen Verzinnherde, weil es noch nicht gelungen ist, die Operation des Bürstens, d. h. die Entfernung der auf dem Blech haftenden Unreinigkeiten und gleichmässige Verteilung des Zinns während der Verzinnung zu ersetzen.

Ebenso erfolglos sind bis jetzt die Bestrebungen gewesen, das bis heute noch übliche Handputzen des Weiss-Blechs mit Kleie, Sägemehl oder gelöschtem Kalk, behufs Entfernung des anhaftenden flüssigen Fetts, durch Maschinen besorgen zu lassen, trotzdem sich der Erfindungsgeist mit dieser Frage eingehend beschäftigt hat. Die geputzten Bleche werden in Holzkisten verpackt. Bleche, welche vernickelt werden sollen, unterwirft man zuweilen vorher einer Glättung unter Kaltwalzen.

Der Theorie der Verzinnung ist ein Capitel gewidmet, und der Verfasser kommt zu dem Schluss, dass sich beim Eintauchen eines blanken Eisens in geschmolzenes Zinn sofort eine oberflächliche Legirung beider Metalle bildet, die um so tiefer in das Eisen eindringt, bezw. um so mehr Eisen aufnimmt, je höher die Temperatur des Zinns ist, und dass auf dieser legirten Schicht eine Schicht reinen Zinns haftet.

Der Vorgang beim Walzen des Weissblechs im heissen Fettkessel behufs Entfernung des überschüssigen Zinns und Glättung der Zinnschicht ist eingehend behandelt.

Hieran schliessen sich einige Angaben über die Erzeugungskosten des Weissblechs, die trotz der um 25 Proc. höheren Arbeitslöhne in England geringer sind als in Deutschland, weil dort in Folge des Exports eine grosse Massenproduction auch von minderwertigen Blechen stattfindet, die natürlich die Erzeugungskosten herabmindert. Dies könnte aber auch in Deutschland nur dann eintreten, wenn auch hier für den Export gearbeitet würde, wozu allerdings noch sehr wenig Aussichten vorhanden sind.

Im Anschluss an die Besprechung der Weissblechsorten in den einzelnen Ländern, in welchen eine grosse Verschiedenheit betreffs Format, Stärke und Güte Platz gegriffen hat, wird eine neue Einteilung vorgeschlagen, die mehr Rücksicht auf die Widerstandsfähigkeit des Weissblechs bei seiner Verwendung als auf Fabrikzeichen nimmt.

Es folgt dann die Benutzung des Weissblechs und die Entwicklung und Zukunft der Weissblech-Industrie in den einzelnen Ländern. Unter diesen nimmt England mit 93 Verzinnhütten und 401 Schwarzblechwalz-

werken den ersten Rang ein. Dieselben producirten im Jahre 1885 417450 t und exportirten 297728 t im Werte von 4417937 £. Die Folge dieses grossartigen Aufschwungs ist aber eine starke Ueberproduction, an welcher, trotzdem derselben schon mehrere bedeutende Fabriken zum Opfer gefallen sind, England noch lange leiden wird.

In Amerika hat sich die Weissblech-Industrie, trotz des kolossalen Bedarfs, noch nicht eingebürgert, und zwar in Folge des geringen Eingangszolles für englisches Weissblech, welches dort billiger ist, als das bei den hohen Arbeitslöhnen in Amerika erzeugte Blech. Zweifellos werden sich aber die Zollverhältnisse ändern, und dann sieht die englische Weissblech-Industrie einer traurigen Zukunft entgegen.

Deutschland hat augenblicklich fünf Fabriken, welche ca. 13000 t Weissblech erzeugen. Die Aus- bezw. Einfuhr betrug im Jahre 1885 186 t bezw. 5989 t. Zur Hebung der Industrie wird eine Verminderung der Eisenbahnfrachten vorgeschlagen, wodurch man vorerst dem billigen Import von englischem Blech auf den Wasserstrassen Deutschlands erfolgreich die Spitze bieten könnte. Ebenso empfehlenswert würden von einer Behörde anzustellende Qualitätsversuche mit deutschem und englischem Blech sein, um das Vorurteil gegen ersteres zu heben.

In Oesterreich stehen acht Werke in Betrieb, die jährlich 3500 t Weissblech erzeugen, während Frankreich in 14 Fabriken ca. 17280 t herstellt. Ganz neuerdings ist auch in Warschau eine Fabrik in's Leben gerufen worden.

Die Abhandlung schliesst mit einer im Jahre 1836 beginnenden genauen Statistik der Weissblech-Industrie in Deutschland und England. Die Angaben beziehen sich auf Production, Ausfuhr, Einfuhr, Durchfuhr und den Wert derselben und sind durch eine statistische Diagrammtafel verdeutlicht. Eine fernere Diagrammtafel zeigt die Preisschwankungen des Holzkohlen- und Coksblechs und des Bankazinns in England in den Jahren 1873—1886.

Statistik.

1. Production der Bergwerke in Deutschland an Eisenerzen im Jahre 1885.

Staaten und Landesteile.	Zahl der Werke, welche das Product darstellen		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres gewonnen worden	
	als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
I. Preussen. Prov. Schlesien	58	25	934 600·000	3 768 782
Prov. Sachsen	4	—	44 096·800	180 675
„ Hannover	29	—	455 303·000	1 042 491
„ Westfalen	93	8	1 022 565·661	6 757 802
„ Hessen-Nassau . . .	166	11	532 748·134	3 276 703
„ Rheinland.	144	2	936 469·730	7 011 890
Zusammen Königreich Preussen	494	46	3 925 783·325	22 038 344
II. Bayern. Reg.-Bez. Oberpfalz	21	—	113 612·300	519 515
Uebriges Bayern	20	—	17 511·000	84 579
Zusammen Königreich Bayern	41	—	131 123·300	604 094

Staaten und Landesteile.	Zahl der Werke, welche das Product darstellen		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres gewonnen worden	
	als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
III. Sachsen	11	2	19 279·335	224 171
IV. Württemberg	3	—	17 113·785	106 431
V. Hessen	21	—	109 821·000	665 202
VI. Braunschweig	6	—	105 912·057	218 840
VII. Schwarzburg-Rudolstadt .	3	—	16 822·400	57 339
VIII. Waldeck	4	—	17 670·000	76 631
IX. Elsass-Lothringen	28	—	2 152 570·160	4 493 541
X. Uebrige deutsche Staaten	12	—	13 274·000	51 458
Zusammen Deutsches Reich	623	48	6 509 379 362	28 536 051
Hierzu: Luxemburg	60	—	2 648 489 900	5 377 371
Deutsches Reich und Luxemburg	683	48	9 157 869 262	33 913 422
Im Jahre 1884 abgerundet . . .	—	—	9 005 796 639	37 543 115

2. Production der Eisenhütten Deutschlands im Jahre 1885.

Roheisen. a) Holzkohlenroheisen (Masseln. Gusswaaren 1. Schmelzung, Bruch- und Wascheisen).

I. Preussen.				
Prov. Schlesien	4	—	2 154·000	196 544
„ Westfalen, Reg.-B. Arnsberg	3	—	5 257·089	671 586
„ Hessen-Nassau . . .	11	—	18 550·509	2 390 451
Uebriges Preussen	4	—	5 375·551	564 434
Zusammen Kgr. Preussen	22	—	31 337·149	3 823 015
II. Württemberg	2	—	2 109·204	268 224
III. Braunschweig	3	—	2 917·914	343 516
IV. Uebrige deutsche Staaten	3	—	3 821·267	343 477
Zusammen Deutsches Reich	30	—	40 185·534	4 778 232

b) Steinkohlen- und Coksroheisen, sowie Roheisen aus gemischtem vegetabilischen und mineralischen Brennstoff (Masseln, Gusswaaren 1. Schmelzung, Bruch- und Wascheisen).

I. Preussen.				
Prov. Schlesien, Reg.-Bez. Oppeln	12	—	412 524·000	20 889 088
„ Hannover	2	—	169 017·770	7 047 354
„ Westfalen, Reg.-Bez. Arnsberg	22	3	897 397·662	39 935 729
„ Rheinland	30	1	1 154 597·948	51 386 215
Zusammen Kgr. Preussen	66	4	2 633 537·380	119 258 486
II. Bayern	3	—	61 151·205	2 546 581
III. Hessen	2	—	28 311·000	1 557 160
IV. Braunschweig	2	—	24 218·075	1 246 359
V. Elsass-Lothringen	7	—	429 627·741	13 990 979
VI. Uebrige deutsche Staaten .	3	—	50 792·430	3 318 777
Zusammen Deutsches Reich	83	4	3 227 637·831	141 918 342
Hierzu: Luxemburg	3	—	419 610·630	14 249 942
Deutsches Reich und Luxemburg	91	4	3 647 248·461	156 168 284
Summe a) und b)	121	4	3 687 433·095	160 946 516
Im Jahre 1884	126	7	3 600 612·199	172 639 917

3. Die einzelnen Zweige der Roheisenverarbeitung nach den hauptsächlichsten Productionsgebieten.

Staaten und Landesteile	Producirende Werke Anzahl	Verschmolz. Eisenmaterial Tonnen zu 1000 kg	Gewonnene Giessereiproducte 2. Schmelzung. Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
1. Eisengiessereien (Gusseisen zweiter Schmelzung).				
I. Preussen.				
Prov. Ostpreussen	18	3 793·0	3 429·388	548 605
„ Westpreussen . . .	23	6 581·0	6 112·236	1 245 715
Stadt Berlin	21	33 105·7	30 430 368	5 938 937
Prov. Brandenburg	28	10 502·6	9 026·714	1 652 752
„ Pommern	25	6 377·7	5 712·936	1 086 380
„ Posen	9	1 538·0	1 435·061	285 214
„ Schlesien	75	77 311·0	72 125·376	10 911 356
„ Sachsen	52	44 207·2	40 435·090	9 134 499
„ Schleswig-Holstein	35	10 820·0	8 874·811	1 940 749
„ Hannover	41	39 155·0	34 563·162	5 716 409
„ Westfalen	125	78 571·0	69 172·022	10 954 791
„ Hessen-Nassau . . .	37	17 012·0	14 855·211	2 819 447
„ Rheinland u. Hohenzollern	155	183 588·5	157 501·182	20 494 046
Zusammen Königreich Preussen	644	511 762·7	453 673·557	72 728 900
II. Bayern	63	44 593·8	40 285·152	7 461 093
III. Sachsen	116	79 082·6	69 319·044	13 190 185
IV. Württemberg	38	19 325·0	17 791·751	3 598 462
V. Baden	36	19 158·9	17 105·045	3 114 739
VI. Hessen	14	8 330·0	6 881·792	1 318 390
VII. Mecklenburg	17	2 467·3	2 133·336	476 693
VIII. Thüringen	28	6 464·2	5 703·473	1 096 874
IX. Oldenburg	10	3 549·2	3 219·605	653 267
X. Braunschweig	25	11 665·0	10 632·758	1 929 026
XI. Anhalt	14	7 863·1	7 050·530	1 574 013
XII. Lübeck	3	1 090·0	1 010·332	232 983
XIII Bremen	3	1 240·3	1 099·826	243 534
XIV. Hamburg	12	5 644·2	4 813·410	822 967
XV. Elsass-Lothringen	44	37 438·0	31 756·337	5 607 640
Zusammen Deutsches Reich	1 067	759 674·3	672 475·948	114 048 766
Hierzu Luxemburg	5	1 548·0	1 440·250	279 738
Deutsches Reich u. Luxemburg	1 072	761 222·3	673 916·198	114 328 504
Im Jahre 1884	1 069	788 126·9	698 837·449	123 409 356

Staaten und Landesteile	Produzierende Werke Anzahl	An Eisenmaterial (Roheisen und andere Eisenmaterialien) ist im Laufe des Jahres verarbeitet worden Tonnen zu 1000 kg	An Fabrikaten aus Schweisseisen und Schweissstahl sind dargestellt: a) Rohluppen und Rohschienen zum Verkauf: Menge Tonnen zu 1000 kg	a) Wert ℳ	b) Cementstahl zum Verkauf: Menge Tonnen zu 1000 kg	b) Wert ℳ	c) fertige Fabrikate: Menge Tonnen zu 1000 kg	c) Wert ℳ
2. Schweisseisenwerke (Schweisseisen und Schweissstahl).								
I. Preussen.								
Prov. Westpreussen	21	5 637·0	—	—	—	—	4 552·571	619 553
„ Schlesien	26	332 935·0	5 843·095	420 290	—	—	224 939·624	27 278 257
„ Sachsen	3	16 833·7	—	—	—	—	12 190·852	1 241 138
„ Hannover	6	12 733·0	466·577	50 312	—	—	9 711·023	1 173 364
„ Westfalen	107	561 340·3	26 346·653	2 233 729	407·000	58 220	390 217·213	51 078 845
„ Hessen-Nassau	11	21 328·3	—	—	—	—	15 398 425	2 585 948
„ Rheinland	61	736 805·0	28 164·941	2 452 627	—	—	503 895·507	61 104 572
Uebriges Preussen	16	6 452·7	—	—	—	—	4 082·575	1 107 839
Zusammen Königreich Preussen	251	1 694 065·0	60 821·266	5 156 958	407·000	58 220	1 164 987·790	146 189 516
II. Bayern	20	77 980·1	35·301	3 488	—	—	66 712·069	8 444 997
III. Sachsen	5	34 303·5	27·272	9 029	—	—	26 373·149	3 133 344
IV. Württemberg	7	12 786·0	—	—	—	—	9 281.522	1 662 999
V. Braunschweig	3	7 453·0	—	—	—	—	5 751·242	667 474
VI. Elsass-Lothringen	12	200 559·6	23 097 632	1 273 148	1·816	581	125 949·496	14 528 523
VII. Uebrige deutsche Staaten	14	9 028·6	—	—	—	—	6 627·156	968 167
Zusammen Deutsches Reich	312	2 086 170·8	83 981·471	6 442 623	408·816	58 801	1 405 682·424	175 595 020
Hierzu Luxemburg	1	19 000·0	7 800·000	500 000	—	—	7 100·000	781 000
Deutsches Reich und Luxemburg	313	2 055 170·8	91 781·471	6 942 623	408·816	58 801	1 412 782·424	176 876 020
Im Jahre 1884	321	2 158 423·0	101 449·617	8 370 361	250·351	102 114	1 491 261·038	206 239 580
3. Flusseisenwerke (Flusseisen u. Flussstahl).			An Fabrikaten aus Flusseisen und Flussstahl sind dargestellt: a) Blöcke (Ingots) zum Verkauf: Menge Tonnen zu 1000 kg	a) Wert ℳ	b) Halbfabrikate (Blooms, Billets, Platinen etc.) zum Verkauf: Menge Tonnen zu 1000 kg	b) Wert ℳ	c) Fertige Fabrikate: Menge Tonnen zu 1000 kg	c) Wert ℳ
I. Preussen.								
Prov. Schlesien	3	67 340·0	55 000	4 100	865·387	91 638	42 433·930	5 656 709
„ Hannover	4	120 694·0	10 886·552	873 788	25 705·000	2 057 103	58 218·840	7 198 393
„ Westfalen	41	609 386·8	18 656·692	1 562 850	88 762·710	7 988 895	374 551·731	55 301 230
„ Rheinland	24	649 556·7	13 731·901	1 007 210	120 888 388	10 316 178	367 731·891	55 675 999
Zusammen Königreich Preussen	72	1 446 977·5	43 330·145	3 447 948	236 221·485	20 453 814	842 935 892	123 832 331
II. Sachsen	2	24 063·0	—	—	—	—	19 762·661	3 473 004
III. Elsass-Lothringen	3	75 792·0	10·000	640	17 961·000	1 293 192	30 224·792	4 204 377
IV. Uebrige deutsche Staaten	7	14 531·1	1·000	600	10 824·500	895 160	818·796	267 951
Zusammen Deutsches Reich	84	1 561 363·6	43 341·145	3 449 188	265 066·985	22 642 166	893 742·141	131 777 663
Im Jahre 1884	82	1 502 020·5	38 503 510	4 700 911	237 467·078	22 572 514	862 529 210	140 355 510

4. Einfuhr und Ausfuhr von Eisenwaaren[1]) in Deutschland.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	im Jahre 1886	im Jahre 1885	im Jahre 1886	im Jahre 1885
an Brucheisen und Abfällen aller Art von Eisen	45 886	71 229	522 365	367 040
„ Roheisen aller Art	1 648 648	2 159 733	2 507 515	2 135 345
„ Eck- und Winkeleisen	1 101	1 025	309 717	178 730
„ Eisenbahnlaschen, Unterlagsplatten und Schwellen, eisernen	1 200	1 623	228 201	269 323
„ Eisenbahnschienen	2 450	5 575	1 632 216	[2]) 1 647 913
„ Radkranzeisen; Pflugschareneisen	562	745	126 614	95 907
„ schmiedbarem Eisen in Stäben mit Einschluss der façonnirten etc.	162 723	161 532	1 772 929	1 444 669
„ Luppeneisen, noch Schlacken enthaltend; Rohschienen; Ingots	2 400	3 699	424 004	265 260
„ Platten und Blechen aus schmiedbarem Eisen: roh; auch abgeschliefenen Platten und Blechen	20 326	20 407	429 184	438 981
„ desgl. polirt, gefirnisst, lackirt etc.	821	2 541	15 244	11 487
„ Weissblech (verzinntem Eisenblech)	34 502	57 976	2 204	1 869
„ Eisen- und Stahldraht	27 913	28 399	2 384 971	[3]) 1 930 931
„ Eisenwaaren, ganz groben, aus Eisenguss	38 584	52 310	196 657	[4]) 249 355
„ Ambosen; Schraubstöcken; Winden; Hackennägeln etc.	4 453	3 888	37 948	33 105
„ Ankern und ganz groben Ketten	[5]) 24 533	13 340	4 914	5 337
„ Brücken und Brückenbestandtheilen eisernen	254	143	92 403	75 047
„ Drahtseilen	[6]) 481	862	13 445	15 052
„ Eisen zu groben Bestandtheilen von Maschinen etc., roh vorgeschmiedet	779	896	7 083	14 775
„ Eisenbahnaxen; Eisenbahnradeisen; Eisenbahnrädern, Puffern etc.	4 377	5 407	125 970	86 498
„ gewalzten und gezogenen Röhren aus schmiedbarem Eisen, rohen	10 884	7 854	187 693	171 021
„ Eisenwaaren, groben, anderweit nicht genannten	71 513	77 495	600 544	[7]) 588 819
„ Drahtstiften	550	890	396 726	387 692
„ Eisenwaaren, feinen	8 988	8 175	83 110	80 054
„ Eisenerzen	8 126 348	8 530 066	18 316 496	17 711 577

[1]) Bei diesem Titel ist in Uebereinstimmung mit dem Zolltarif die Bezeichnung „Eisen" in allgemeinster Bedeutung als Stahl mit umfassend gebraucht. Eisenfabrikate, welche im Veredlungsverkehr aus ausländischem Material hergestellt und ausgeführt wurden, sind von der Nachweisung hierunter ausgeschlossen.

[2]) Ausserdem sind an Eisenbahnschienen, welche im Veredlungsverkehr aus ausländischem Material hergestellt wurden, in der Zeit vom 1. Januar bis 31. December 1886 noch ausgeführt: 72 138 (100 kg) gegenüber 242 287 (100 kg) in demselben Zeitraume des Vorjahrs.

[3]) Darunter: Eisen- und Stahldraht, verkupfert, verzinnt etc.: 437 789; anderer Eisen- und Stahldraht: 1 947 182 (100 kg).

[4]) Darunter: Geschützmunition aus Eisenguss, rohe: 24 636; andere ganz grobe Eisengusswaaren: 172 021 (100 kg).

[5]) Darunter: Anker und ganz grobe Ketten: 9 007; Ketten zur Kettenschleppschifffahrt: 15 526 (100 kg).

[6]) Darunter: Drahtseile: 481; desgl. zur Tauerei (100 kg).

[7]) Darunter: Geschützmunition, abgeschliffen, verbleit etc.: 990; Schrauben und Schraubenmuttern, eiserne unpolirt etc.: 19 639; andere grobe Eisenwaaren, anderweit nicht genannt: 579 915 (100 kg).

III. Alkalimetalle, Magnesium und Aluminium.

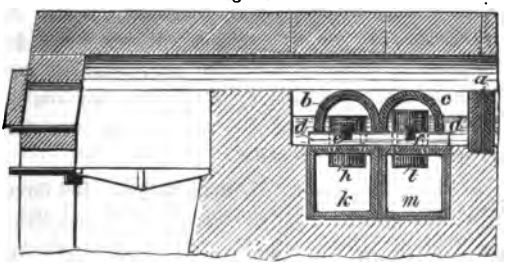
1. **Natrium und Kalium.** Im Franklin-Institute in New-York teilte Castner, Chem. N. **54**, 218 ein neues Verfahren zur Darstellung von metallischem Kalium und Natrium mittelst Reduction der Aetzalkalien durch Kohle mit (Engl. P. 7395, 1886, Ver. St. A. 342897 und D. P. 40415). Die bisher üblichen Methoden der Darstellung von Natrium und Kalium leiden an dem Uebelstande, dass zur Zersetzung des aus Aetznatron, Kohle und Kalk bestehenden Gemisches eine äusserst intensive Hitze erforderlich ist, bei welcher die eisernen Retorten, in denen die Erhitzung geschieht, sehr angegriffen werden. Die Ausbeute ergiebt nur ein Drittel des angewendeten Natriums, indem der bekannte, schwer zersetzbare Natronkalk und ebenso schwer zersetzbare Natriumkohlenstoffverbindungen gebildet werden. Der Kalk dient dazu, ein Schmelzen und somit eine Trennung der Bestandteile der Charge zu verhindern. Castner vermeidet den letzten Uebelstand dadurch, dass er die Kohle durch ein Metall, bes. Eisen, beschwert, und sie dadurch in dem geschmolzenen Alkali suspendirt erhält, wodurch eine fortwährende Einwirkung des Kohlenstoffs auf das Hydroxyd gesichert wird. Diese mit Eisen beschwerte Kohle nennt er Carbid, wenn eine wirkliche chemische Verbindung von Kohle und Metall, wie z. B. im Kohleneisen, Eisencarburet $Fe\,C^2$, welches durch Erhitzen des gelben Blutlaugensalzes erhalten wird, vorliegt, oder dessen „Aequivalent", wenn nur eine äusserst innige Mischung von Kohle und Eisen vorliegt, aus welcher das Eisen durch Auflösen mittelst einer starken Mineralsäure ausgezogen werden kann. Eine solche innige Mischung von Eisen und Kohle wird durch Mischen von Teer mit durch Reduction gewonnenem, fein vertheiltem Eisen mit darauf folgender Calcinirung der Mischung erhalten. An Stelle von Eisen lässt sich auch Eisenoxyd verwenden. Dies Gemenge wird in einem Ofen in mit Entbindungsrohren versehenen Tiegeln bis auf etwa 1000° C erhitzt, bei welcher Temperatur bereits die Natriumdämpfe entweichen und in Condensationsräume geleitet werden. Nach Beendigung des Processes findet sich das ganze Eisen, etwas Kohle und wenig unzersetztes Aetznatron in den Tiegeln vor, welche durch warmes Wasser leicht ausgespült werden können. Nach Castner sollen auf diese Weise 90% des angewendeten Natriums des Aetznatrons als Metall erhalten werden, welche in einer aus Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff bestehenden Atmosphäre überdestilliren, wie sich aus der folgenden Gleichung ergiebt: $3\,NaHO + Fe\,C^2 = 3\,Na + Fe + CO + CO^2 + 3\,H$, welche Gase keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Natriumdämpfe ausüben. Die Menge des angewandten Kohlenstoffs entspricht genau obiger Gleichung; somit wird ein Ueberschuss desselben, wie er bei der alten Methode nothwendig ist und wodurch die grossen Verluste an Natrium durch Entstehuug schwer zersetzbarer Natriumkohlenstoffverbindungen bewirkt werden, vermieden.

Ein ähnliches Verfahren zur Reduction von Aetzalkalien durch Kohle in Gegenwart von Eisen ist früher von Thompson (Engl. P. 2101, 1879) angegeben, doch werden hierbei sehr hohe Temperaturen, in einer Bessemer-Birne, angewendet, so dass das Eisen zum Schmelzen gebracht wird. —

Rogers (Ver. St. P. 296357) will behufs elektrolytischer Darstellung von Alkalimetallen die Chloride in einem Tiegel schmelzen, aus dem sie durch ein mit Hahn versehenes Rohr in das elektrolytische Zersetzungsgefäss fliessen sollen. Fischer (Zt. V. Dt. Ing **30**, 768) schlägt an Stelle dessen einen eisernen Tiegel vor, welcher durch zwei nicht ganz auf den Boden reichende Querwände in drei Abteilungen zerlegt ist. Das trockene Alkalichlorid wird in die erste Abteilung eingetragen, so dass das geschmolzene Salz in den beiden oben geschlossenen benachbarten Zersetzungsabteilungen bis zu einer bestimmten Höhe nachfliessen kann. An Stelle des Kochsalzes wird als Elektrolyt das Carbonat vorgeschlagen, um die mit der Entwicklung von Chlor verbundenen Uebelstände zu vermeiden. —

Omholt uud die chem. Fabrik Gössnitz (D. P. 34728) schlagen znr continuirlichen Darstellung von Leichtmetallen mittelst Elektrolyse aus den betreffenden feuerflüssigen Halogenverbindungen die folgende Einrichtung vor (Fig. 13). Ein Flammofen ist durch Scheidewände *a* in von einander isolirte Abteilungen geteilt. In jeder dieser Abteilungen sind je zwei feuerfeste, nicht leitende Halbretorten *b* und *c* horizontal und parallel derartig auf Unterlagen *d* aus feuerfestem Material neben einander gestellt, dass die Halbretorten durch einen geringen Zwischenraum von der Sohle des Herdes getrennt sind. Die mit *b* bezeichneten Halbretorten dienen zur Aufnahme der negativen Elektroden *e*, während die Halbretorten *c* die positiven Elektroden *f* aufnehmen. Die zu zersetzende Halogenverbindung befindet sich geschmolzen auf dem Herd des Flammofens in solcher Höhe, dass die in der Regel aus Kohle bestehenden Elektroden vollständig davon bedeckt sind. Das an den negativen Elektroden sich abscheidende Metall, sowie das an den positiven Elektroden freiwerdende Halogen sammeln sich in den entsprechenden Halbretorten an, wo sie von den Feuergasen durch den hydraulischen Verschluss der Schmelze abgeschlossen sind. Die abgeschiedenen Leichtmetalle gelangen durch Rohrstücke *h* in die auswechselbaren, mit indifferenten Gasen gefüllten Kammern *k*. Desgleichen wird das Halogen durch *l* nach *m* geleitet und von dort mittelst Rohrleitung entfernt.

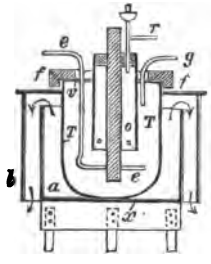
Fig. 13.



2. **Magnesium.** Zur Ausführung seines Verfahrens zur Darstellung

von Magnesium durch elektrolytische Zerlegung von Carnallit (Zt. V. Dt. Ing. **28**, 574) schlägt Fischer (ebend. **30**, 768) nebenstehende Einrichtung, Fig. 14, vor. Um den allmälig zur Hellrotglut gebrachten Porcellantiegel *T* möglichst gleichmässig zu erhitzen, sind zwei aus Eisenblech hergestellte, innen mit Asbestpappe ausgekleidete, 13 und 17 cm weite Ringe *a* und *b*, welche unten durch 3 starke Drähte verbunden sind, auf drei Füssen angebracht. Der auf der unteren Seite ebenfalls mit Asbestpappe bekleidete Deckel dieses Gestells hat eine mittlere Oeffnung, in welche der Tiegel *T* bequem passt, wenn derselbe auf demmit Pfeifenthonrohr umkleideten Eisendrahte *x* ruht. Bei untergesetztem Dreibrenner umspülen die heissen Gase den Tiegel gleichmässig, da sie durch den äussern Ring *b* gezwungen sind, in der Pfeilrichtung wieder nach unten zu gehen. Wenn das Doppelsalz geschmolzen ist, wird eine runde Asbestplatte *v* aufgelegt und durch einen schweren gusseisernen Ring *f* fest auf den Tiegelrand gedrückt. Die Asbestplatte enthält einen Thoncylinder *o*, in welchen seitlich Löcher gebohrt sind. In dem Thoncylinder ist mit Hülfe von Asbestplatten die als positive Elektrode dienende Kohle, sowie das mit seitlichem Ansatz *r* versehene Rohr zur Abführung des Chlors befestigt. Diese Form des Rohrs wurde gewählt, um etwaige Verstopfungen beseitigen zu können. Als negativer Pol dient ein 5 mm dicker Eisendraht *e*, dessen unteres Ende die Kohlenelektrode ringförmig umgiebt. Durch Rohr *g* wird sehr langsam trockenes Gas geleitet, welches mit dem Chlor durch Rohr *r* entweicht. Das Magnesium schmilzt zu Kugeln bis Nussgrösse zusammen, enthält aber meist Kalium, von welchem es durch Umschmelzen mit Chlormagnesium befreit wird. Die Einrichtung ist ähnlich der von Graetzel (D. P. 26962)[1]) zu gleichem Zweck angegeben.

Fig. 14.



3) **Aluminium.** a) **Analytisches.** Bei ihren Untersuchungen über das Verhalten des Nitroso-β-Naphtols gegen Metalle (Ber. **17**, 2592 u. **18**, 699) in Folge dessen sie eine neue Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt (s. d. Artikel) angegeben haben, haben Ilinski und von Knorre (Ber. **18**, 2728) auch eine neue Methode zur Trennung des Aluminiums von Eisen gefunden. Eine Aluminium-Nitroso-β-Naphtolverbindung existirt nicht, während Eisen eine solche Verbindung eingeht, welche in Essigsäure unlöslich ist. Die das Fe und Al als Sulfat oder Chlorid enthaltende Lösung wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass ein geringer Niederschlag entsteht, welcher in einigen Tropfen Salzsäure wieder gelöst wird. Darauf fügt man zur kalten Flüssigkeit das gleiche Volumen 50proc. Essigsäure und einigen Ueberschuss von Nitroso-β-Naphtol, in 50proc. Essigsäure gelöst, unter Umrühren hinzu. Nach 6—8stündigem Stehen filtrirt man das ausgeschiedene Ferrinitroso-β-

[1]) Vergl. Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 47.

Naphtol ab und wäscht zuerst mit kalter 50proc. Essigsäure, darauf mit kaltem Wasser aus. Nach dem Trocknen des Niederschlages bringt man das Filter mit demselben in einen tarirten Porcellantiegel, fügt das dem Ferrinitrosonaphtol ungefähr gleiche Volumen reiner Oxalsäure hinzu, verascht vorsichtig und wägt. Ohne Oxalsäure-Zusatz verpufft der Niederschlag beim Glühen. Im Filtrat bestimmt man die Thonerde, nach dem Verdampfen der Essigsäure durch Fällen mittelst Ammoniaks. Bei der Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd nebeneinander pflegt man zumeist nur das Eisen maassanalytisch nach Marguerite zu bestimmen und die Thonerde aus der Differenz zu berechnen. Nach Donath und Zeller (Z. anl. Ch. **25**, 361) gelingt dies Auflösen des geglühten Eisenoxyds aus dem Niederschlag der Hydroxyde leicht und sicher, wenn man dasselbe im Tiegel mit Zinkstaub glüht, es erfolgt eine sehr lebhafte Reaction unter Glüherscheinung. Das Eisenoxyd wird vollständig zu metallischem Eisen reducirt, welches sich in verdünnter Schwefelsäure leicht auflöst.

b) **Technisches**: Mehner (Verh. V. f. Gew. **1886**, 140) giebt eine ausführliche Beschreibung des Cowles'schen Verfahrens zur Darstellung von Aluminium und Aluminiumbronzen.[1]) Die Entstehung des Aluminiums ist nicht etwa ein elektrolytischer Vorgang, sondern eine Dissociation, unterstützt und fixirt durch Kohle. Es wird auf die oft erörterte Verwendbarkeit der Aluminiumbronze aufmerksam gemacht. Sonst war die Aluminiumbronze nicht unter 11 M. pro kg zu erhalten, jetzt soll eine 12proc. Aluminiumbronze mit 1·30 M. verkauft werden. Die Gewinnung des reinen Aluminiums nach diesem Verfahren stösst vor der Hand noch auf Schwierigkeiten. W. Siemens hält die leichte Oxydirbarkeit des Al für vorteilhaft, da die Haut von Thonerde, die durchsichtig ist und fest am Metalle haftet, einen Schutz für das Metall bildet. Auch ein frisch polirtes Stück Aluminiumbronze nimmt sogleich einen goldigen Hauch an in Folge der dünnen Schicht Aluminiumoxyd, die sich auf ihr ablagert. Nach W. Siemens ist das von Cowles angegebene Verfahren im wesentlichen indentisch mit dem von dem vorstorbenen William Siemens zuerst in der Pariser elektrischen Ausstellung von 1881 vorgeführten Verfahren. Der Unterschied besteht darin, dass Siemens die eine Kohle durch den Boden des Schmelztiegels und die andere durch den Tiegeldeckel hindurch einführte. Ist die zu schmelzende Masse leitend, so genügt eine kurze Berührung derselben mit der oberen Kohle, um den elektrischen Bogen zu bilden; andererseits muss eine leitende kurze Verbindung mit der unteren Kohle zu diesem Zwecke hergestellt werden. — Ueber das Cowles'sche Verfahren referirt ebenfalls und unter Zusammenstellung der älteren Verfahren Schrey (Glaser's Ann. **19**, 130). Nach Hunt (Bg. u. H. Z. **45**, 408) bewährt sich der vorbenannte elektrische Reductionsofen von Cowles gut. Namentlich hat die Production von Aluminiumbronze, Siliciumbronze und Aluminiumsilber gute Resultate geliefert. Die beiden Elektroden besitzen

[1]) Techn.chem. Jahrb. 8, S. 61.

$1^1/_2$ Zoll Durchmesser und Platin-Iridium soll im Ofen augenblicklich schmelzen. Borsäure wird anscheinend zu krystallisirtem Bor reducirt. Es wird beabsichtigt, auch Titan aus Rutil und titanreichen Erzen zu reduciren. Als Form, in welcher die dem Erze zuzusetzenden Metalle: Zinn, Kupfer, Mangan angewendet werden sollen,[1]) schlagen E. und A. Cowles (D. P 35579) Drähte oder Stäbe vor. Nach dem D. P. 34730 sind die Retorten *A* des Schmelzofens an beiden Enden durch Kohlenelektroden geschlossen, von denen die eine in Form eines geschlossenen, mit dem Innern der Retorte nur durch eine kleine Oeffnung *d* communicirenden Graphit-Tiegels *D* als Condensationskammer für die entwickelten Dämpfe dient. Das Isoliren des körnigen Gemenges von Kohlen und Erz gegen Ableitung von Elektricität und Wärme und gegen Luftzutritt wird durch Deckschichten von feiner Staubkohle vermittelt. Anstatt dieses Isolirens mit Staubkohle werden in dem D. P. 36601 von Cowles diese Schichten *C*, Fig. 16, entweder mit fein pulverisirten, feuerbeständigen, schlecht leitenden Stoffen gemischt, oder mit Lösungen derartiger Stoffe imprägnirt, um das Zusammenbacken der Kohlenteile zu verhindern. *A* ist das Gemisch aus Erz und Kohlenstücken, *B*, *B* sind die beiden Kohlenelektroden. Diese letzteren werden verschiebbar eingerichtet (D. P. 36602, E. und A. Cowles), um bei gleichbleibendem Widerstande nach und nach eine immer grössere Erzmenge zwischen die Elektroden bringen zu können. Dieselben werden ausserhalb des Ofens mit Kupferschrot umgeben zum Ableiten von Hitze beim Zurückziehen der Elektroden aus dem Ofen.

Fig. 15.

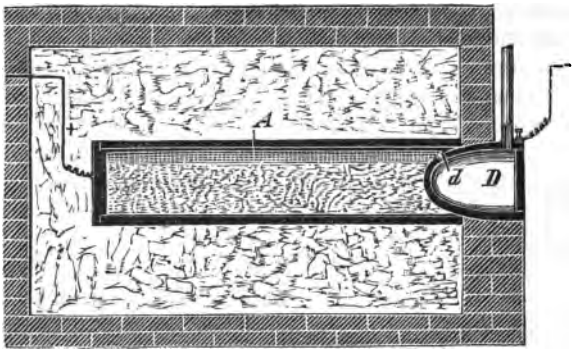
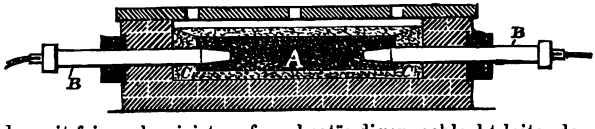


Fig. 16.



Bei der elektrolytischen Darstellung von Aluminium aus Chloraluminiumnatrium[2]) ist nach Fischer (Z. V. dt. Ing. **30**, 768) die Verwendung von Platten aus Thonerde und Kohle unvorteilhaft, da deren Leitungswiderstand so gross ist, dass die der Reaction: $Al^2O^3 + 3C + 3Cl^2 = Al^2Cl^6 + 3CO$

[1]) Techn. Chem. Jahrb. **8**, S. 61. — [2]) Techn. Chem. Jahrb. **6**, S. 46; **7**, S. 26.

entsprechende Wärmetönung mehr als ausgeglichen wird. Besser ist schon, in die Schmelze das pulvrige Gemenge, mit etwas Chlornatrium gemischt, allmälig einzutragen und für gute Mischung zu sorgen. Dabei darf aber die Anode nicht durch Thoncylinder eingeschlossen sein, da sonst mit dem Chlor fast die Hälfte des Chloraluminiums unbenutzt entweicht (Z. V. d. Ing. 28, 574). Man kann übrigens die Dämpfe in einen mit Kugeln aus Thonerde und Kohle gefüllten Thontiegel leiten, das Chloraluminium in einen folgenden Tiegel, in welchem Doppelsalz zersetzt wird, so dass das hier zersetzte Al^2Cl^6 wieder ersetzt wird. Gemenge von Chlornatrium und Kryolith oder Chlornatrium bezw. Carnallit mit Thonerde und Kohle erfordern eine höhere Temperatur. — Zur Darstellung von Aluminium aus Aluminiumnatriumfluorid wird letzteres von Graetzel (Engl. P. 14325/1885) mit Magnesium geschmolzen oder aber Magnesiumdampf wird in das geschmolzene Doppelfluorid geleitet, oder es wird bei Gegenwart von Chlormagnesium durch einen elektrischen Strom von geringer Spannung reducirt. Bei Zusatz einer genügenden Menge Kupfer erhält man Aluminiumbronze.

Zur Gewinnung von Aluminium aus Aluminiumchlorid trägt Graf R. Montgelas (Engl. P. 10605/1886) in eine Schmelze des letzteren und von Aluminiumnatriumchlorid granulirtes Zink ein. Man kann dadurch eine Legirung von etwa 50 Proc. Aluminium erhalten. Diese Legirung wird wieder mit dem Doppelchlorid und einer geringen Menge Magnesium verschmolzen. Mit der so erhaltenen Legirung wird das Verfahren wiederholt, oder dieselbe wird mit der gleichen Menge Chlornatrium verschmolzen, wodurch der Zink aus der Legirung entfernt werden soll. — Nach dem Engl. P. 10606/1886 von Montgelas soll das Aluminiumchlorid mit Bleioxyd, Kohle und Chlornatrium geschmolzen werden nnd die Schmelze gemahlen und wiederum mit Chlorkalium und Magnesiumpulver geschmolzen werden. Die Masse wird pulverisirt und noch einmal mit Chlorkalium und Salpeter geschmolzen. Nach Behandlung der Schmelze mit Wasser erhält man das Aluminium in Form von Kügelchen.

Zur Herstellung des für vorstehendes Verfahren benötigten Aluminiumchlorids und Aluminiumnatriumchlorids benutzt Montgelas (Engl. P. 10011/1886) im wesentlichen die bekannte Methode. Das Engl. P. 10013/1886 beschreibt den von Montgehas zur Ausübung des Verfahrens angegebenen Retortenofen. Derselbe wird durch eine Oelfeuerung erhitzt; in dem Ofenmauerwerk sind Behälter zum Trocknen der Retortenfüllung angebracht. — Zur Gewinnung von Aluminium auf galvanischem Wege taucht Montgelas (Engl. P. 10607/1886) Elektroden von Messing oder Kupfer in ein Bad einer Aluminiumchloridlösung. Beim Durchgang des elektrischen Stromes schlägt sich zuerst das in der Lösung vorhandene Eisen nieder. Wenn dies vorbei ist, was sich aus der Farbe des Niederschlags zu erkennen giebt, wird die Lösung in ein gleiches Bad decantirt und mit 50 Proc. Blei-, Zink- oder Zinnoxyd versetzt. Beim Durchgang des Stromes lagert sich das Aluminium mit dem Metall des hinzugesetzten

Oxyds auf der Kathode ab. — Boubrouze (C. r. **102**, 1317) giebt eine neue Aluminiumzinnlegirung aus 10 Tln. Zinn und 100 Tln. Aluminium an; sie ist weisser, wenig schwerer (spec. Gew. 2·85; Al = 2·65), unveränderlicher und leichter zu bearbeiten als Aluminium und lässt sich im Gegenteil zu letzterem so leicht wie Messing löten. — Zum Löten von Aluminium empfiehlt Thowless (Eng. P. 10 237/1885) ein aus 55 Tln. Zinn, 23 Tln. Zink, 5 Tln. Silber und 2 Tln., Aluminium zusammengesetztes Lot. Das Silber wird mit dem Aluminium zusammengeschmolzen, worauf das Zinn und zuletzt das Zink hinzugefügt wird. Die zu vereinigenden Flächen, die völlig blank sein müssen, werden in eine schwache Lösung von Alkali oder Cyankalium getaucht, gewaschen und getrocknet. Dann werden sie in einer Spiritusflamme angewärmt, mit dem Lot versehen und zusammengedrückt. Dann wird bis zum Schmelzpunkt des Lotes erhitzt, ohne dass irgend ein Flussmittel angewendet zu werden braucht. Sellon (Engl. P. 11 499/1885) bedeckt die blanken Aluminium-Flächen mit einer Schicht Paraffin oder Wachs und dann mit einem dünnen Stück Blech aus einer Legirung von 5 Tln. Zink, 2 Tln. Zinn und 1 Tl. Blei, legt die Aluminiumflächen mit den Legirungsblechen aufeinander und erhitzt. — Anstatt die Farben und Metalloxyde wie bisher mit Dicköl, Terpentin und anderen ätherischen Oelen oder mit Wasser und Gummilösung anzureiben, werden dieselben nach dem Zusatzpatent 35 667 von Gehring, einfach mit dem im Hauptpatent [1]) angegebenen Aluminiumpräparat oder den ätherischen Lösungen von harz- und fettsaurer Thonerde angerieben, auf die zu decorirenden Oberflächen (Metalle, Glas- und Thonwaaren) aufgetragen und über einer Bunsen-Flamme, dem Kohlenfeuer, in der Muffel, im Glühofen oder mit der Gebläseflamme aufgeschmolzen.

Ulrich Sachse.

IV. Gold und Silber.

A) **Analytisches.** Zur Bestimmung des Goldes in dem neuerdings von Sydney über Hamburg eingeführten Zinnstein (Seifenzinn) empfiehlt Pufahl (Bg. u. H. Z. **45**, 173) die Ansiedeprobe und die Cupellation nach Kerl (metallurg. Probirkunst 1882, S. 483). Für exacte Bestimmungen ist indessen eine grössere Quantität Erz, etwa 100 g, nach dem Rösten mit Holzkohlenpulver (20 g) zu glühen und dann mit Cyankalium (75 g) im hessischen Tiegel auf Zinn zu verschmelzen und sind aus diesem die edlen Metalle abzuscheiden. Durch fünfstündiges Digeriren mit Königswasser gelang es nicht, mehr als ein Viertel des Goldgehaltes in Lösung zu bringen, was Pufahl dadurch erklärt, dass das Gold zum grössten Teil in feinster Zerteilung im Zinnstein selbst eingesprengt und nicht nur mechanisch

[1]) Vergl. Techn. chem. Jahrb. 8, S. 63.

mit demselben zusammengewaschen ist. Der Goldgehalt betrug im vorliegenden Falle 0·024 Proc. Görz (Bg. u. H. Z. **45**, 441) hat Untersuchungen über die grossen Unterschiede der Analysenwerte der Tiegel- und der Ansiedeprobe, von Schliff- und Gekrätzproben Gold und Silber verarbeitender Betriebe, welche oft 382 g pro 100 kg oder eine Wertdifferenz von 48·85 ℳ bei 135 ℳ Silbercours betragen, angestellt. Er empfiehlt bei reicheren, nicht kohlehaltigen Abgängen die Ansiedeprobe, bei kohlehaltigen dagegen die Tiegelprobe. Die Untersuchungen, welche die Einführung einheitlicher Methoden für die Wertbestimmung solcher edelmetallhaltigen Abgänge bezwecken, sind noch nicht abgeschlossen. — Die Fadesche Krätzfabrik befasst sich mit der Zugutemachung der Gekrätze aus Münzen, Fabriken u. s. w., in denen Gold und Silber verarbeitet werden. (Bg. u. H. Z. **46**, 91.)

Zur qualitativen Trennung von Gold und Platin einerseits von Arsen, Antimon und Zinn andererseits erhitzt Fresenius (Z. anal. Ch. **25**, 200) das Gemenge der Schwefelverbindungen dieser Metalle mit Chlorammonium und salpetersaurem Ammonium in einem Schiffchen im Glasrohr unter gleichzeitigem Ueberleiten eines mässigen Luftstromes. Zinn, Antimon und Arsen verflüchtigen sich als Chloride, während Gold und Platin im Schiffchen als regulinische Metalle zurückbleiben. Das Erhitzen mit Salmiak und salpetersaurem Ammoniak wird nach Bedarf wiederholt. Der regulinische Rückstand im Schiffchen wird mit Königswasser gelöst und auf Platin und Gold untersucht; das Sublimat wird aus dem Glasrohr mit Wasser herausgespült und auf Arsen, Antimon und Zinn untersucht. Diese zunächst nur qualitative Methode liesse sich auch zur quantitativen Scheidung benutzen; Erfahrungen liegen darüber noch nicht vor. —

B) **Technisches.** Aus Jossa's Werk „Das Hüttenwesen am Altai und die Gründe seines Rückganges“ [1]) bringt die Bg. u. H. Z. **45**, 168, 177, 187 und 195 einen eingehenden Artikel über die Verarbeitung der Blei und Silber haltigen Erze der Salairsk-Grube auf der Gawrilow'schen Hütte. Die Erze lassen sich in zwei Hauptgruppen teilen: in ockrige und in kiesige Erze. Als taubes Gestein tritt in beiden Fällen Schwerspat, durchdrungen von Quarz, Eisenoxyd und dergl. auf. Nach der Zusammensetzung des Erzes unterscheidet man 1. quarzig-ockrige, 2. spätig-ockrige und 3. späthig-kiesige Erze. Die ersteren enthalten bis zu 75 Proc. SiO^2, 45 Proc. $BaSO^4$, 15 Proc. $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ und 3 Proc. $MgO + CaO$ die zweiten bis 29 Proc. SiO^2, 85 Proc. $BaSO^4$, 17 Proc. $FeO^3 + Al^2O^3$; und 7 Proc. $MgO + CaO$; die dritten bis zu 35 Proc. SiO^2, 84 Proc. $BaSO^4$ und 17 Proc. FeS^2. Die kiesigen Erze sind reicher an Blei als die ockrigen, mit selten 0·5 Proc. Blei. Die Erze von Salairsk sind daher als gemeines Dürrerz zu bezeichnen. Versuche, diese Erze auf mechanischem Wege nach den Angaben von Fritsche zu bereichern, sind ebenso

[1]) Techn. chem. Jahrb. 8, S. 64.

gescheitert, wie die chemische Anreicherung, welche von Politika 1846 vorgeschlagen wurde. Das Erzschmelzen aus diesen Dürrerzen bietet in Folge ihres hohen Schwerspat- und niedrigen Bleigehaltes viele Schwierigkeiten, indem leicht ein Vermengen der Schlacke mit dem Roheisen eintritt, infolge dessen der Silberverlust ein enormer sein würde. Ueberhaupt vermag die geringe Menge Blei der Erze das gesamte Silber nicht in sich zu concentriren. Es ist daher nötig, einer jeden Erzschicht 10—12 Proc. sogenannten Herdrohsteins (entsilberten Rohstein) und Eisenerze (Brauneisenstein) zuzuschlagen. Dazu kommen nach Bedarf noch Kalk, Herdschlacken und unreine Schlacken von dem Erzschmelzen, um das spec. Gew. von Schlacke und Rohstein, welches sich sonst zu sehr nähert und ein Ineinanderfliessen beider bewirkt, unterschiedlicher zu machen. Bei diesem Process resultirt ausser dem Rohstein zuweilen ein verhältnismässig an Silber und Gold reiches Blei. Der so gewonnene Rohstein der Gawrilow'schen Hütte stellt seiner chemischen Beschaffenheit wegen ein eigentümliches Product vor; denn einen solchen Bariumgehalt kann keine andere Hütte am Altai in ihren Rohsteinen aufweisen; der Gehalt an Barium steigt bis zu 39·66 Proc. Diesen Uebelstand zu vermeiden, dürfte die nächste Aufgabe der Hüttenverwaltung sein. Das Entsilbern des gewonnenen Rohsteins erfolgt mittelst Blei in besonderen Herden, mittelst der sogenannten Eintränkarbeit. Der Rohstein wird unter Zuschlag von etwa 5 Proc. Brauneisenerz nebst Steinkohle auf einem Herde unter Benutzung eines starken Gebläses in möglichst dünnflüssigen Zustand übergeführt; bei abgesperrtem Winde werden sodann die Schlacken abgezogen und die glänzende Oberfläche des flüssigen Rohsteines mit einer Holzkohlenschicht bedeckt. Bei schwachem Gebläseumgange wird jetzt die erste Abteilung des nötigen Bleies in kleinen Barren auf die Holzkohlenschicht gesetzt. Das Blei schmilzt, sickert tropfenweise durch den Rohstein durch, entzieht ihm sein Silber und sammelt sich auf dem unteren Teil des Herdes an. Sobald alles Blei der ersten Abteilung hinzugesetzt ist, rührt man die Holzkohlenschicht zur Entfernung der Bleitröpfchen durch und steckt einen grünen Holzstab in die heisseste Stelle des Herdes; hierdurch gerät die flüssige Masse ins Wallen, und Rohstein und Blei mischen sich innigst. Nach erfolgter Trennung wird das Werkblei abgelassen. Dem Rohstein wird sodann in gleicher Weise die zweite und dann die dritte Abteilung Blei zugesetzt. Der schliesslich entsilberte Rohstein wird sodann abgezogen und geht zum Erzschmelzen zurück. Das Abtreiben des erhaltenen silberreichen Werkbleies erfolgt auf einem Treibherde deutscher Construction in bekannter Weise bis zum Erscheinen des Blicksilbers, während die abgetriebene Bleiglätte in einem kleinen Schachtofen zu Frischblei verfrischt wird. Aus den Betriebsresultaten ergiebt sich, dass die Silberindustrie in der Gegend von Salairsk noch eine Zukunft hat und eine ernste Unterstützung von seiten der russischen Regierung verdient. Hieran schliesst sich eine eingehende Schilderung der Pawlow'schen Silberhütte (Bg. u. H. Z. **45**, 483, 535 u. 646). Auch hier unterscheidet man

hauptsächlich ockrige und kiesige Erze, zwischen beiden stehend die sogenannten Russ- und Lebererze. Der Hüttenprocess besteht aus folgenden Operationen: 1. Rösten der kiesigen Erze in Haufen, 2. Verschmelzen der Silbererze auf Rohstein, 3. Verschmelzen der Bleierze auf Bleistein und Werkblei, 4. Entsilberung des Leche mittelst metallischen Bleies in Herden und 5. Abtreiben des Werkbleies. —

Das Haupterz der Silber- und Bleigruben der Sierra Amalgresa (Spanien) bildet nach Nordenström (Bg. u. H. Z. **45**, 295) silberhaltiger Bleiglanz; daneben kommt ein gelbes oder apfelgrünes, pulverförmiges, sehr silberreiches, angeblich Chlor- und Bromsilber enthaltendes Mineral, Alimonado genannt, vor. Die Gruben werden meist höchst unvollkommen ausgebeutet. Wassermangel lässt eine genügende Erzanreicherung durch Aufbereitung nicht zu. Das grob geschiedene Erz wird gefördert und dann über Tage mit der Hand in eine Menge Klassen nach dem Silbergehalte geteilt. Das Reichste kommt zur Hütte und das Aermere wird auf Handstossherden verarbeitet, während das Feine auf Handrundherde gelangt.

Die Silberhütte in Kongsberg verarbeitet nach Vogt (Bg. u. H. Z. **45**, 366) gediegenes Silber und silberhaltigen Schlieg. Das gediegene Silber wird direct feingebrannt. Das Silber des Schliegs wird in einem eisenreichen Stein concentrirt, dem man dasselbe durch Blei entzieht, letzteres abtreibt und das erfolgende Blicksilber auf beweglichem Herde feinbrennt. Die Versuche, einen Teil Holzkohle bei dem Kongsberger Schmelzprocesse durch Coks zu ersetzen, haben ergeben, dass ein solcher teilweiser Ersatz nur beim Concentrations-, nicht aber beim Rohsteinschmelzen von Vorteil ist.

Aufbereitung: Die von C. v. Reydt in Przibram angestellten, vergleichenden Versuche über das Verschlämmen auf dem Salzburger Stossherde, dem rotirenden Kegelherde und dem Coksherde sind nach Angabe von Blomeke (Bg. u. H. Z. **45**, 153) für die Aufbereitung von Silbererzen oder sehr silberreichen Bleierzen von besonderem Interesse Hiernach sind für die feineren Aufbereitungsproducte der Reihe nach als die vorteilhaftesten Apparate zu bezeichnen: Für die gröberen Sande die Feinkorn- oder Sandsetzmaschine; für die feineren Sande und röschesten Mehle die Mehlsetzmaschine (mit gestautem Strom). Die röschen Mehle geben auf dem continuirlich wirkenden (Rittinger'schen) Stossherde verarbeitet, befriedigende Resultate. Der Salzburger Stossherd giebt bei Verarbeitung der röschen Mehle ebenso günstige Resultate, wenn auch der Schlieg auf ihm nicht so reich darzustellen ist. Minder rösche und mittlere Mehle sind das ausschliessliche Gebiet des Salzburger Stossherdes. Von den milden Mehlen sind a) die reicheren auf dem Salzburger Stossherde mit Nachschlämmen der Abgänge auf dem Kehrherde und b) die ärmeren Mehle auf dem Kehrherde oder auf dem Kegelherde am vorteilhaftesten zu verarbeiten. Die sehr milden und mildesten Sumpfschlämme lassen nur die Verarbeitung

auf dem Kehrherde oder, besonders wenn sie ärmer sind, auch mit Vorteil auf dem Kegelherde zu, nur muss man, wenn man ein günstiges Resultat erzielen will, auf eine bedeutendere Concentration des Schlieges verzichten. Es sei noch bemerkt, dass die Erze von Pribram sehr reich an Silber, im Verhältnis der Bleigehalte ungefähr wie die von Freiberg sind und mit zu den reichsten von Europa gehören. Nach Ansicht von Blomeke sind die rotirenden Herde, der Kegel- und Trichterherd, für alle Schlämme den übrigen Apparaten vorzuziehen. Bei sehr silberreichen Schlämmen sollte nicht nur ein Kegel- oder Trichterherd verwendet werden, sondern deren zwei an einer Achse zum Verwaschen einer Schlemmklasse. Bei ganz oder zum Teil continuirlich eingerichteten Aufbereitungsanstalten sind die rotirenden Trichter- und Kegelherde den Stoss- und Kehrherden entschieden vorzuziehen. —

Besondere Processe. a) Chlorirende Röstung, Auslaugerei und Amalgamation. Der Stetefeldt-Ofen ist nach Angaben von Eglesto (Eng. v. 25. Septbr. 1885) in den Weststaaten zum chlorirenden Rösten von Silbererzen vielfach in Anwendung. Die Chloration scheint weniger im Ofenschachte, als in den Flugstaubkammern vor sich zu gehen, in denen das Röstgut längere Zeit in grösseren Haufen liegen bleibt. Bei der Extraction desselben durch Auslaugen erhält man im allgemeinen mehr Silber als durch Amalgamation, namentlich beim Russel-Process. Die Arbeit am Ofen ist sehr gering; je grösser der Ofen und je schwefelreicher die Erze, um so weniger Brennmaterial (gewöhnlich Holz) gebraucht man. Der Ofen eignet sich für Erze von jedem Silbergehalt. (Bg. u. H. Z. **45**, 145). —

Die neuesten Versuche Russel's über die Laugerei von Silbererzen[1]) geben nach einem Bericht von Stetefeldt (Bg. u. H. Z. **45**, 336) Aufschluss darüber, in welchen Fällen die Laugerei mit Thiosulfaten fehlerhaft ist. Dass der Aetzkalk von störendem Einfluss auf die Laugerei ist, hatte Stetefeldt bereits erwähnt. Wenn Calciumcarbonat enthaltende Erze einer chlorirenden Röstung unterworfen werden, so geht ein Teil des ersteren in Aetzkalk über, dessen Menge von der Beschaffenheit des Erzes abhängt. Mit dem Wachsen der Sulfurete basischer Metalle vermindert sich die Aetzkalkbildung. Der letztere wirkt auf das Silber im Erze in folgender Weise: zunächst dadurch, dass er das Chlorsilber in Rotglühhitze zersetzt und metallisches Silber ausscheidet, welches aber, wenn keine Schmelzung des Silbers stattgefunden hat, durch Extrasolution leicht aufgelöst wird, so dass der Röstverlust verhältnismässig gering ist. Befeuchtet man das Erz auf der Sohle des Kühlraumes und laugt dasselbe mit Wasser und dann mit einer Natriumthiosulfatlösung aus, so wird Aetzkalk aufgelöst, welcher das Chlorsilber in Silberoxyd verwandelt. Wird das Erz im Kühlraume im noch rotglühenden Zustande mit Wasser besprengt, so wird das Silberoxyd in metallisches Silber verwandelt. Beim Auslaugen mit Wasser wird das Calciumhydroxyd nur teilweise entfernt. Die kaustische Lösung zerlegt ausserdem die Chloride und

[1]) Vergl. Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 31.

Sulfate der Schwermetalle. Bei Anwendung von Natriumthiosulfat wird das zurückgebliebene Calciumhydroxyd rasch gelöst unter Bildung von Calciumthiosulfat und Aetznatron. Letzteres wirkt noch energischer wegen grösserer Concentration und scheint den Hauptnachteil auf das Endresultat des Laugeprocesses zu üben. Da nun Silberoxyd sich in Natriumthiosulfatlösung löst und das metallische Silber von der Extrasolution aufgenommen wird, so wird es unbegreiflich, wie Aetzkalk störend bei der Laugerei wirken kann, selbst wenn man annimmt, dass eine kaustische Thiosulfatlösung ein geringeres Lösungsmittel für Chlorsilber und andere Silberverbindungen ist. Russel's Beobachtungen zu Lake Valley lassen einen bestimmten Schluss nicht zu und muss weiteren Beobachtungen entgegengesehen werden. Der Russel-Process wird in Mexiko auf vielen Hütten ausgeführt, weniger in den Vereinigten Staaten, weil hier das stetige Fallen des Silberpreises das Bearbeiten neuer Silbergruben, wenn sie nicht sehr reich sind, nicht lohnt (Bg. u. H. Z. **45**, 419).

Nach T. Egleston (Bg. u. H. Z. **45**, 239, u. 252) werden der Longmaid und der Claudet'sche Process (der erstere durch chlorirende Röstung zur Extraction von Chlorkupfer, der letztere zur Silber- und Goldfällung) auf einigen zwanzig Hütten in England, dann in Deutschland u. a. in Duisburg und Oker, ferner zu Hemmixen bei Antwerpen zur Extraction von Gold und Silber aus Kiesabbränden benutzt. Die Erze werden mit Kochsalz gemischt, geröstet und ausgelaugt. Die erste Auslaugung geschieht mit den Mutterlaugen von der Kupferfällung mit Eisen, die folgende Laugung durch saure Wasser aus dem Coksturm, welche zum Sieden gebracht und durch Salzsäure verstärkt sind. Die Gold- und Silberfällung geschieht durch eine Lösung von Jodzink und etwas essigsaurem Blei. Die Kupferfällung geschieht durch Eisen als Cementkupfer, welch letzteres sodann gar gemacht und raffinirt wird. Der Longmaid'sche Process eignet sich nicht für Erze, welche mehr als 8 Proc. Kupfer enthalten, indem dann beim Rösten Subsulfide von Kupfer gebildet werden.

Perry (Bg. u. H. Z. **45**, 284) fand, dass durch einen Zusatz von Melasse zu den durch Auslaugen von chlorirten kalkigen und goldhaltigen Erze erhaltenen Goldlösungen die Ausscheidung von Gyps neben Gold auf Zusatz von Eisenvitriol verhindert wird.

Die amerikanische Gold- und Silbergewinnung beschreiben Simonbil & Chaumois (Bg. u. H. Z. **45**, 337). Hiernach liefert der Plattner-Process bessere und billigere Resultate als die Amalgamation. Beim Auswaschen von sehr gemischten Erzen könnten unzerlegtes Salz und lösliche Chlorüre leicht etwas Chlorsilber wegführen. Um dies zu verhindern, leitet O. Hoffmann Wasser von unten in das geröstete Erz, um die Lösung hinreichend zu verdünnen, aus welcher das etwa gelöste Chlorsilber sich wieder ausscheidet. Nach erfolgter Auswaschung wird das Silber mit Calciumthiosulfat ausgelaugt, wobei auch etwas Gold in Lösung geht. Silber, Gold und etwas gelöstes Blei werden mit Schwefelcalcium gefällt; der Niederschlag wird unter Luftzutritt geröstet und geschmolzen. Das entsilberte Erz

wird zunächst durch Waschen vom Calciumthiosulfat befreit, worauf das Gold durch Behandeln mit Chlor und durch Auslaugen des gebildeten Goldchlorürs gewonnen wird. —

Ein von der Cassel Gold Extracting Company (D. P. 38774) erfundener Apparat zur Behandlung goldhaltiger Verbindungen mit nascirenden durch Elektrolyse erzeugtem Chlor besteht aus einer drehbaren Trommel *a* (Fig. 17), welche die den positiven Pol bildenden Kohlen *b* (Fig. 18)

Fig. 17.

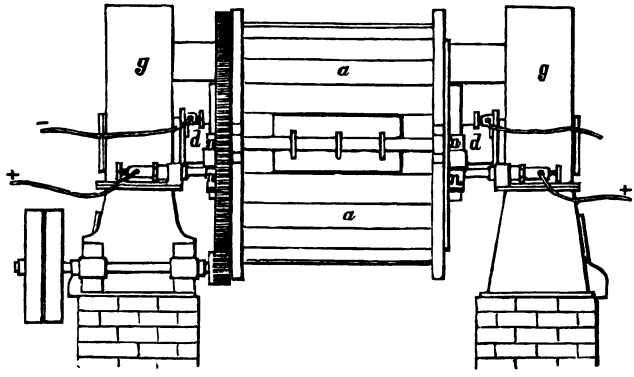


Fig. 18.

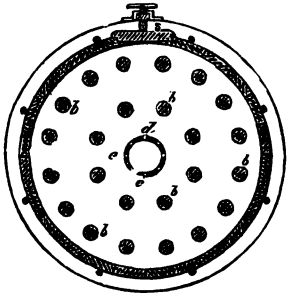
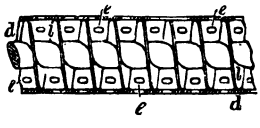


Fig. 19.



enthält und auf einer hohlen, mit Löchern *e* versehenen Welle *d* montirt ist. Die Enden derselben ragen in Behälter *g*, welche die Kathoden bilden. Zwischen die Kohlen *b* und die Welle *d* ist Asbest oder dergleichen eingelegt, um zu verhindern, dass die in der Trommel *a* untergebrachten Erze in die Welle *d* gelangen, während die durch Elektrolyse gelösten Metalle in diese Welle geführt und dort abgelagert werden. In der Welle *d* ist eine Transportschraube (Fig. 19) angeordnet, um die in derselben abglagerten Metalle in die Behälter *g* abzuführen, sobald sich die Trommel dreht, und eine Circulation des angewendeten Elektrolytes durch den Apparat zu veranlassen. Die Kohlen *b* sind durch metallische Stangen oder Bänder verbunden. Auf letzteren liegen Bürsten oder Walzen *n*, welche mit einem Pole der Dynamomaschinen verbunden sind, während die Behälter *g* mit dem andern Pole der Elektricitätsquelle verbunden sind.

Ein ähnliches Verfahren beschreibt Scott (Engl. P. 6674 1686). Das Erz wird mit Chlorkalk gemischt, und, nachdem die Mischung einige Zeit lang gestanden hat, wird dieselbe in ein poröses Gefäss gebracht, welches

in einem Behälter aus Eisen oder Zink steht, und darin mit Kochsalzlösung bedeckt. Der äussere Behälter ist in metallischer Verbindung mit Kohleplatten, die in der porösen Zelle aufgehängt sind. Infolge elektrischer Einwirkung wird nun Gold gelöst und durch das Metall, welches den äusseren Behälter bildet, niedergeschlagen. Das Erz muss oftmals mittelst eines gut amalgamirten Zinkstabes umgerührt werden. Die schliesslich in Lösung befindlichen Metalle werden in gebräuchlicher Weise gewonnen.

Amalgamation. Eine wichtige Studie über Goldamalgamation bringt Wagemann-Melbourne (Bg. u. H. Z. **46**, 15, 27 u. 41). Bedingungen, unter denen die Amalgamation ausgeführt werden muss, sind: „Das goldführende Mineral, welches auf die Grösse der kleinsten in ihm auftretenden Goldpartikelchen gebracht worden ist, muss in das Innere eines Quecksilberkörpers geführt und in demselben unter dem Einflusse einer Kraft auseinander getrieben werden, welche stark genug ist, um die Separation der das Golderz zusammensetzenden Körper herbeizuführen, aber nicht wirksam genug ist, das Quecksilber zu zerstäuben.“ Bisher genügte keiner der gebräuchlichen Amalgamirapparate dieser Regel und erst in neuerer Zeit ist durch den Schlichting'schen Amalgamator ein wesentlicher Fortschritt gemacht worden. Das Neue an demselben ist, dass der Goldschlamm durch eine durchlöcherte, im Quecksilber befindliche Platte in Stralen hindurchgepresst wird, so dass die Schlammstrahlen direct in das Quecksilber eintreten. Auf der Granya-Grube sind höchst befriedigende Resultate mit diesem neuen Amalgamator erzielt.

Nach Görz,[1]) (Z. ch. Ind. 1887, Heft 7) ist der Designolle-Amalgamationsprocess (D. R. P. 11415 u. 15532)[2]) zur Zugutemachung der ungarischen und siebenbürgischen kiesigen, gold- und silberführenden Erze und Schlicke, welcher Process in Nagybanya und Schemnitz mehrere Jahre in Betrieb war, auf beiden Hütten endgiltig aufgegeben. Nach diesem Verfahren werden bekanntlich die oxydirend oder chlorürend gerösteten Erze in besonderen Apparaten mit Quecksilberchlorid und Quecksilber behandelt. Die bisherige Ausführung des Processes auf der Ravaspataker Hütte wird beschrieben; ungenügendes Goldausbringen und zu grosse Quecksilberverluste sind die Gründe für das Aufgeben desselben.

Inzwischen hat T. Egleston Versuche über Amalgamation der Edelmetalle aus Verbindungen mit Antimon, Arsen und Schwefel angestellt und gefunden, dass die beim Rösten entstehenden Oxyde die Edelmetallteilchen und besonders das Gold so fest umhüllen, dass die Einwirkung selbst einer Quecksilberchloridlösung verhindert wird. In einer Abhandlung in Eng. **48**, 195 giebt Egleston weiter an, dass bei Amalgamationsprocessen ein Teil des Goldes verloren würde deshalb, weil bei silberhaltigen Erzen gebildetes Chlorsilber Goldteilchen umgebe und der Einwirkung des Quecksilbers entziehe und ferner, weil kupferhaltiges Quecksilber die Aufnahme

[1]) Gefälligst eingesandter Separatabdruck. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 39.

des Goldes erschwere oder verhindere. — Um die Wirkung der Amalgamationsapparate zu erhöhen, benutzt Neuerburg (D.P. 38065) eine vibrirende Unterlage.

D. Entsilberung des Werkbleies. An Stelle der runden einfeurigen Treibherde ist auf der Muldener Hütte bei Freiberg von Plattner (Bg. u. H. Z. **45**, 211) mit Erfolg ein neuer Treibofen mit elliptischem Herde und mit vierseitiger Ausmauerung von Eisenplatten hergestellt. Eine der kurzen Seiten bildet die Feuer- und zugleich auch die Windseite, während auf der gegenüberliegenden das Glättloch sich befindet. Auf den langen Seiten nach der Feuerbrücke zu ist je eine mit Vorsetzblech verschliessbare Nachtrageöffnung angebracht, und der Ofen hat einen eisernen Treibehut mit Chamottefutter. Dieser Ofen verbindet die Vorteile des runden zweifeurigen Přibramer Treibofens nach Czermak'scher Construction, mit dem gleichzeitig neben Plattner's Ofen Versuche angestellt wurden, nämlich: vermehrtes Ausbringen an roter Kaufglätte, verstärktes Treibequantum und geringere bauliche Unterhaltung, mit den Vorzügen des runden einfeurigen Ofens, nämlich: geringerer Mergel- und Brennmaterialienaufwand und verminderter Herdfall. Der grosse Bedarf an Brennmaterial und Mergel machten die sonstigen Vorteile des Přibramer Treibofens illusorisch. — Zur Entsilberung und Entgoldung des Werkbleies wendet man in den Vereinigten Staaten nach den Angaben von Hofmann (Bg. u. H. Z. **45**, 174) meist den Parkes'schen Zinkprocess an. Es kommen hierbei die nachstehenden Operationen zur Anwendung: 1. Uebernahme und Probiren des Werkbleies. 2. Raffiniren (Weichmachen) des Werkbleies. 3. Entsilbern des raffinirten Werkbleies mittelst Zink. 4. Entzinkung des raffinirten Armbleies. 5. Ausgiessen des entarmten Weichbleies in Formen. 6. Behandlung des Zinkschaums durch Aussaigern und Destilliren. 7. Abtreiben des Retortensilberbleies (Reichbleies) und 8. Verarbeitung der Nebenproducte (Krätzen, Glätte, Herd u. s. w.) Die Verbesserungen bestehen weniger in originellen wissenschaftlichen Fortschritten, als in praktischer Ausführung von Details, und der Process ist im wesentlichen noch derselbe, wie ihn Parkes 1850 und 1852 eingerichtet hat, nur hat er mit Rücksicht auf den einfachen Apparat und die geringe erforderliche Arbeiterzahl in commercieller Hinsicht heute mehr Bedeutung.

Zinkschaum. Roessing (Z. Bg. H. u. S. W. **34**, 91) giebt eine ausführliche Beschreibung der Apparate zur Destillation des bei der Werkbleientsilberung durch Zink sich ergebenden Zinkschaumes. Dieselben müssen die Erzeugung einer möglichst hohen Temperatur und die vollständige Auffangung des durch etwaiges Zerbrechen des Destillirgefässes austretenden Metalles gestatten. Je höher die Temperatur, um so schneller und besser verläuft der Process. So lange Zink vorhanden, ist eine bedeutende Silberverflüchtigung nicht zu befürchten. Sobald die Zinkausströmung schwächer wird, sticht man das Reichblei ab, und dieser Zeitpunkt tritt um so früher ein, das Blei wird um so zinkärmer und das Zinkausbringen um so höher, je stärker die Hitze. Man unterscheidet Kipp- und fest-

stehende Oefen, letztere in Gestalt von Muffel-, Tiegel-, Retorten- und Röhrenöfen. Kipp- und Tiegelöfen werden meist mit Coks, Röhrenöfen fast immer mit Gas geheizt, selten mit Kohle. Die Betriebsergebnisse lassen mit Sicherheit erkennen, dass das Destillirverfahren dem Flach'schen Schachtofenschmelzen und dem Schnabel'schen combinirten Wasserdampf- und Ammoniakverfahren vorzuziehen ist. — Die Destillation des Zinkschaumes findet nach Angaben von Huperts (Bg. u. H. Z. **45**, 433) auf der Hütte zu Mechernich gleichfalls teils in stationären, teils in kippbaren Retorten im Gemenge mit etwas Holzkohle statt. Die Hütte verarbeitet sogen. Knottenerze (angereicherte Bleiglanze) mittelst der Röstreductions- und Bleiarbeit mit darauf folgender Werkbleientsilberung durch Zink- und Bleiraffination. — Eine ausführliche Erläuterung seines durch D. P. 33589 geschützten Verfahrens[1]) zur Entzinkung des Reichschaumes auf elektrolytischem Wege giebt Roesing (Bg. u. H. Z. **45**, 463, 478 u. 488). Der Abhandlung ist eine Abbildung der bei dem Verfahren benutzten Zersetzungszelle beigefügt, wie eine solche in der Patentschrift nicht gegeben ist. Solche wannenartige Zellen stehen derart übereinander, dass die Flüssigkeit (der Elektrolyt, Zinksulfatlösung), welche der obersten von einem höher stehenden Reservoir zugeführt wird, durch einen in $^3/_4$ der Höhe der Wanne angebrachten Abfluss von Wanne zu Wanne fliessen kann und aus der untersten Wanne ablaufend, sich in einem Behälter ansammelt, aus welchem sie in das obere Reservoir zurückgehoben wird, so dass eine ununterbrochene Circulation des Elektrolyten gesichert ist.

E. Raffination, Scheidung von Silber, Gold und anderen Metallen. Egleston (Bg. u. H. Z. **46**, 3) berichtet über die Gold- und Silberbehandlung in der Vereinigten Staaten-Münze. Die Barren werden in Graphittiegeln geschmolzen, und sucht man hierbei eine Legirung von 1 Tl. Gold mit mindestens $2^1/_2$ Tln. Silber zu gewinnen. Die Quartation geschieht entweder durch den Schwefelsäureprocess, den Salpetersäureprocess oder den doppelten oder Salpetersäure-Schwefelsäureprocess. Der letztere wird namentlich in den Münzen zu San Francisco und zu Philadelphia ausgeführt. Die Legirung wird zunächst mit Salpetersäure, dann das Gold zweimal mit Schwefelsäure behandelt. Aus der Nitratlösung wird das Silber durch eine concentrirte Kochsalzlösung gefällt, das Chlorsilber abfiltrirt, durch Zinkgranalien das Silber abgeschieden, gewaschen, gepresst, getrocknet und in Graphittiegeln geschmolzen. Das Münzgold enthält 997 Gold und 3 Silber. Die Schlacken aus den Tiegeln werden auf einen König verschmolzen, aus dem das Edelmetall nicht durch Abtreiben, sondern durch Aussaigern abgeschieden wird.

Um Silber in Barren von Gold, Platin, Kupfer, Blei und anderen Metallen zu trennen, hat Moebius (Engl. P. 16554/84) einen elektrolytischen Zersetzungsapparat, verbunden mit einer Vorrichtung zur Reinigung der

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 77.

Elektroden construirt; die letztere Vorrichtung bildet den Gegenstand des D. P. 36610 desselben Erfinders. Die Anoden bestehen aus den Silberbarren, die Kathoden aus versilberten Kupferplatten; die elektrolytische Flüssigkeit aus einer Kupfer- und Silbernitratlösung mit Salpetersäure. Die sich auf den Elektroden absetzenden Metallniederschläge werden mit Hülfe von gegen einander verstellbaren Bürstenpaaren entfernt. Das von den Kathoden abgebürstete Silber fällt in einen unter denselben befindlichen gemeinschaftlichen Kasten, während die auf den Anoden niedergeschlagenen Metalle Gold, Platin, Kupfer, Blei in je einen die Anode umschliessenden Behälter gelangen.

Legirungen: Ilbs (Ber. **19**, III., 202) hat sich vergeblich bemüht, Verbindungen des Silbers mit Silicium oder mit Kieselsäure darzustellen. Beim Erhitzen von Silbernitrat mit Kieselsäure wurde ein rotes Silberoxyd erhalten, dessen Analyse die Zusammensetzung Ag^2O^2 ergiebt (das bekannte Superoxyd ist eisenschwarz). — Um auf Eisengegenständen eine widerstandsfähige Schicht von Silber-Zinnlegirungen zu erzeugen, werden nach Brandt (D. P. 37950) die gereinigten Eisenwaaren durch Eintauchen in ein Bad von geschmolzenem Zinn mit 10 bis 20 Proc. Silbergehalt und darauf folgendes Ablöschen zunächst mit einer schwerer schmelzbaren Schicht und sodann in gleicher Weise noch mit einer leichter schmelzbaren Zinnschicht von 5—10 Proc. Silbergehalt überzogen.

F. **Gold- und Silberwaaren.** Um Gegenstände aus dünnwandigen Goldröhren zu biegen, wurden die Röhren bisher mit Eisen gefüllt, dann in passende Form gebracht und zum Herauslösen des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das Eisen ist für diesen Zweck nicht sehr geeignet, da es sich schwer biegen lässt und der Lötung der Hülle Schwierigkeiten entgegensetzt. Nach dem Verfahren von Otto & Co. (D. P. 33986) soll an Stelle des Eisens Messing verwendet werden. Da jedoch das zum Herauslösen des Messings zu benutzende Königswasser das Gold angreifen würde, so wird folgendermaassen verfahren: Es wird eine Goldplatte zunächst auf beiden Seiten mit Silber doublirt, dann wird die Röhre gebildet und mit Messing ausgefüllt. Ist die Röhre in die gewünschte Form gebracht, so wird sie zum Herauslösen des Messings in Königswasser gelegt. Das Silber wird dann aussen oder auch innen mit Salpetersäure entfernt. Weshalb man das Messing nicht gleich mit Salpetersäure herauslöst, ist aus der Patentschrift nicht zu ersehen.

Zur Herstellung von Gold- und Silberwaaren aus massiv geprägten Filigran-Ornamenten mit versenkter Emaillirung werden nach dem D. P. 31907 von Siebenpfeiffer zunächst aus einer Plattirung von einem edlen Metall auf einen festen Untergrund aus unedler Metalllegierung einzelne Zweige, Blätter und Rosetten in massiven Stücken ausgestanzt und auf der Seite des edlen Metalls durch Prägung mit Filigranmusterung und Zellenvertiefungen versehen, in welche letztere, nachdem die Zweige u. s. w. zu Schmuckgegenständen verfertigt worden sind, lasirende Emailschmelzen ein-

gebracht werden. — Renovirung von Gold- und Silberstickereien, Geflechten, Schnüren und dgl. (D. P. 35 852 von Soehner). Ulrich Sachse.

Statistik.

Im Jahre 1885 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
Silber- und Golderze	22	3	24 560·722	4 289 875
Im Jahre 1884 abgerundet	20	2	25 186·141	4 818 960
Silber (Reinmetall).			Kilogramm	
I. Preussen	4	12	191 072·29	27 339 442
II. Sachsen	2	—	79 952·85	11 441 157
III. Uebrige deutsche Staaten	1	3	38 393·11	5 357 194
Zusammen Deutsches Reich	7	15	309 418·25	44 137 793
Im Jahre 1884 abgerundet	6	14	248 115·87	37 055 861
Gold (Reinmetall)	—	9	1 378·45	3 854 912
Im Jahre 1884 abgerundet	—	6	554·96	1 550 858

V. Kupfer.

Analytisches. Westmoreland empfiehlt zur Bestimmung des Kupfers in Erzen das Verfahren von Brown (Dingl. **260**, 182, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, 48). Dasselbe beruht darauf, dass Kupferoxydlösung mit überschüssigem Jodkalium Kupferjodür und freies Jod bildet, welches letztere mit Natriumthiosulfat titrirt wird. Man löst 0·4—0·5 g reines Kupfer in Salpetersäure, neutralisirt mit Soda, setzt Essigsäure und Natriumthiosulfat (etwa 20 g in 1 l), dann vor dem Ende Stärkekleister zu und titrirt. Kupferhaltige Pyrite löst man in Königswasser, dampft mit Schwefelsäure ab, fällt das Kupfer mit Thiosulfat als Sulfid, löst den getrockneten Niederschlag in Salpetersäure, dampft zur Abscheidung von etwa vorhandenem Blei mit Schwefelsäure ein, löst in Wasser, neutralisirt mit Soda und titrirt nach Zusatz von Essigsäure und Jodkalium mit Thiosulfat. Zur Bestimmung eines Goldgehaltes in kupferhaltigen Massen muss man grössere Mengen zur Analyse nehmen. — Zur Gehaltsbestimmung reicherer Kupfererze glühen Donath und Jeller (Rep. anal. Ch. 7, 34) dieselben in Mischung mit dem doppelten Volumen Zinkstaub. Sämmtlicher Schwefel verbindet sich mit dem Zink, so dass beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure sämtliches Schwefelzink, das überschüssige Zink sowie das durch Reduction und Entschwefelung entstandene Eisen aufgelöst wird, während das vorhandene Kupfer neben der Gangart

und den andern durch Zink fällbaren Metallen zurückbleibt. Diesen Rückstand löst man in verdünnter Salpetersäure und verwendet das Filtrat zur Titration. — Zur Trennung und Bestimmung des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Kobalts u. s. w. fällt man nach Carnot (C. r. **102**, 621), aus der mit Salzsäure versetzten Lösung das Kupfer durch Ammoniumthiosulfat als Sulfür und aus dem Filtrat das Cadmium mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Zur Trennung des Zinks vom Cadmium wird die mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit überschüssigem Salmiak (60 Tle. auf 1 Tl. Metall) und dann mit Oxalsäurelösung versetzt und einige Minuten aufgekocht; die Hauptmenge des Zinks fällt als Oxalat und wird mit Salmiak ausgewaschen; im Filtrat wird nach Ansäuren mit Oxalsäure alles Cadmium als Sulfid durch Ammoniumthiosulfat niedergeschlagen und aus dem Filtrat vom Cadmiumsulfid der Rest des Zinks mit Schwefelwasserstoff gefällt. v. Knorre (Ber. **20**, 283) benutzt die Unlöslichkeit des Kupfernitroso-β-naphtols zur Trennung des Kupfers vom Blei, Cadmium, Magnesium, Mangan, Quecksilber, Zink, Aluminium u. s. w. Die Metalle müssen als Sulfate oder Choride zugegen sein. Ueberschüssige Säure wird durch Ammoniak abgestumpft, worauf man mit Salzsäure schwach ansäuert. Zu der siedenden möglichst concentrirten Flüssigkeit wird ein Ueberschuss von Nitroso-β-naphtol hinzugefügt, welches in siedender 50 proc. Essigsäure gelöst ist. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag kalt filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird im Porcellantiegel unter Zusatz von Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak vorsichtig verascht und als Kupferoxyd gewogen. — Nach Backelandt (Bull. Acad. Belg. **10**, 756) wird in einer mit Glycerin versetzten Lösung von Kupfer und Cadmium das letztere als Hydroxyd gefällt, während das Kupfer in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird mit glycerinhaltiger Kalilauge gewaschen, um ihn von mitgefallenem Kupfer zu befreien und dann mit heissem Wasser zur Entfernung des fest. anhaftenden Alkalis. Das Kupfer wird im Filtrat durch Kochen mit Glucose als Oxydul gefällt und nach dem Glühen als Oxyd zur Wägung gebracht. Haushofer (Sitzungsber. Münch. Akad. 1885, IV., 403) giebt eine mikroskopische Reaction auf Kupfer an. Dieselbe gründet sich auf die Fällung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung durch Ferrocyankalium, wodurch sich beim langsamen Verdunsten des Ammoniaks Krystalle ausscheiden. Dieselben bestehen aus Ferrocyankupferammoniak; beim vollständigen Verdunsten des Ammoniaks gehen die blassgelben Krystalle ins Braunrote über und stellen dann eine Pseudomorphose von Ferrocyankupfer nach der ersten Verbindung dar.

Allgemeintechnisches und Production. An der Ueberproduction von Kupfer nehmen die Vereinigten Staaten Amerikas wesentlichen Anteil. Zur Zeit, als die Kupfergruben Australiens, Chilis und Spaniens in Betrieb kamen, wurde von Amerika viel Kupfer importirt; mit der Auffindung des Kupfers am Obernsee wurde aus dem Consumenten ein Producent ersten Ranges, und jetzt drohen die neu aufgefundenen grossartigen Kupfererzlager-

stätten in Arizona und Montana die berühmten Gruben am Obernsee zu verdunkeln. Während früher 140 £ pro t Kupfer nicht zu den übertriebenen Preisen gehörten, ist im Jahre 1884 der Wert auf 43 £ herabgegangen. Die Production betrug vor 15 Jahren ca. 80 000 t, zur Zeit 250 000 t, darunter die Vereinigten Staaten 1884 allein 64 000 t, Deutschland 14 780 t. (Bg. u. H. Z. **46**, 74.)

Die Erzlagerstätten und Metallwerke im Banate und deren Misserfolge werden in Bg. u. H. Z. **45**, 217 besprochen.

Elektrische Wünschelrute nennt man nicht mit Unrecht einen vor kurzem im Westen der Ver. Staaten Nordamerikas in Anwendung gebrachten elektrischen Mineralindicator. Das Wesentliche desselben ist eine äusserst empfindliche Magnetnadel, welche in Verbindung mit verschiedenen Batterien steht. Die Pole dieser Batterien werden mittelst isolirter Drähte an eiserne Ruten geschlossen, welche in die Erde getrieben werden. Aus dem Verhalten der Nadel, welches zwischen einem blossen Erzittern bis zur vollständigen Umdrehung variirt, will man auf den Erzreichtum schliessen (?)

Howe giebt in No. 26 des Bull. of the Un. St. Geological Survey 1885 eine ausführliche Beschreibung der trockenen Kupfergewinnungsprocesse in ihrer jetzigen Praxis, und zwar der einzelnen Operationen beim Flamm- und Schachtofenprocess, der dabei zur Anwendung kommenden Apparate, der Erfolge, u. a. unter theoretischer Begründung. Nach der am Schlusse der Arbeit angestellten Vergleichung der beiden Schmelzmethoden ist der Schachtofenprocess am Platze: bei sehr eisenreichen und bei oxydischen Erzen, sowie bei ärmerem gediegenen Kupfer, wenn die Kosten für Anthracit, Coks oder Holzkohle nicht viel grösser sind, als die für Steinkohle, Holz oder andere für den Flammofen geeignete Brennstoffe und wenn, wie bei armen Erzen, absetzbare Schlacken erzielt werden müssen; dagegen empfiehlt sich der Flammofenprocess: bei sehr strengflüssigen, Kieselsäure, Thonerde, Kalk oder Magnesia enthaltenden Erzen, wenn die Zusammensetzung der Erze plötzlich und stark sich ändert, wenn Steinkohle, Holz u. s. w. viel billiger sind als Coks, Anthracit und Holzkohle, für unmittelbar zu raffinirendes reiches gediegenes Kupfer, wenn bei reichen Erzen der Fall reicher Schlacken doch unvermeidlich ist. — Arsen und Antimon lassen sich im Flammofen mehr entfernen, als im Schachtofen; das Flammofenschmelzen übt eine oxydirende Wirkung auf den Schwefel und das Eisen der kupferreichen Steine aus, was im Schachtofen nicht der Fall ist und mit grösserer Schwierigkeit nur durch besonderes Rösten erzielt werden kann; billige Coks u. s. w. begünstigen den Schachtofen-, billige Steinkohlen u. s. w. den Flammofenbetrieb. (Bg. u. H. Z. **45**, 135 u. 144.) — Die Ausbeutung der Transkaukasischen Kupferlagerstätten bildet für die russische Regierung angesichts der allmäligen Erschöpfung der Uralwerke gegenwärtig eine sehr interessante Frage. Die bis jetzt bekannten Lager bilden fünf Hauptgruppen, von denen die von Elisabethpol die wichtigsten Kupferwerke Transkaukasiens besitzt; es sind dies die

Gruben Kédabeck und Kalakent der Gebr. Siemens. Die Lagerstätte besteht aus einer Art in Gneis und Quarz eröffnetem Gangstock. Vier bedeutende Stöcke werden abgebaut; das Erz bildet Kupferkies mit sehr viel Eisenkies und ein wenig Blende und Bleiglanz; manche Partien enthalten Rotkupfererz und Carbonat. Mittelst einer einfachen Scheidung werden auf der Grube selbst Erzsorten mit 20 bis 5 % Gehalt geliefert; ärmere Erze kommen auf die Halde. Die Verarbeitung geschieht durch eine Reihe von Röstungen in Gerstenhöfer-Oefen und von Schmelzungen in Schachtöfen Für die beiden ersten Erzsorten genügt eine einzige Schmelzung, um Schwarzkupfer zu gewinnen, das nur zu raffiniren ist. Als Brennstoff dient Holz und Holzkohle, doch wird man, um eine gänzliche Verwüstung der Wälder zu verhindern, Naphta mit Hülfe von Fr. Siemens' Gasöfen zu benutzen versuchen. 1884 wurden 17000 t Erz gefördert, welche 1100 t Kupfer lieferten.

Die besten Ergebnisse versprechen die Erzlagerstätten der Gruppe von Kakhétie, im Thale von Alegane. Das vorherrschende Erz ist Kupferkies, begleitet von einer Art Magnetkies mit Nickel, Kobalt und Molybdän; auch Bleiglanz und Blende finden sich recht häufig. Die ersten Versuchsarbeiten lieferten 18 % reiche und von Verunreinigungen ganz freie Erze.

Stahl, Inaug. Diss. Altenau 1886, giebt wichtige Beiträge zur Kupferhütten-Kunde. Wendt in New-York und Reyer in Wien bringen Abhandlungen über das Vorkommen, ersterer auch über die Zugutemachung von Kupfererzen in den Ver. Staaten. (Bg. u. H. Z. **45**, 453, 472 u. 495.)

Ein nasses Kupferextractionsverfahren wird von Hunt und Douglas jr. (Bg. u. H. Z. **45**, 316) angegeben; dasselbe beruht auf der Reaction zwischen schwefliger Säure und Kupferchlorid, nach welcher aus dem Chlorid unlösliches Chlorür entsteht, indem die Hälfte Chlor als Chlorwasserstoffsäure abgeschieden wird: $2CuCl^2+SO^2+2H^2O=2Cu^2Cl^2+2HCl+H^2SO^4$. Die Erze werden mit einer salzsauren Lösung extrahirt; die von Kupfer befreite Lauge dient immer wieder zur Extraction neuer Mengen Erze oder Kupferstein, nachdem man ihr die genügende Menge Chlor in Form von Eisenchlorür oder Chlorcalcium wieder zugeführt hat. Die letzteren ergeben sich bei der Verarbeitung des abgeschiedenen Kupferchlorürs. Dasselbe wird nämlich entweder mit metallischem Eisen bei Gegenwart von Wasser als Cementkupfer unter Bildung von Eisenchlorür oder durch Kalk als Kupferoxydul unter Bildung von Chlorcalcium abgeschieden. Im letzteren Falle wird das Kupferoxydul in einem Cupolofen verschmolzen und liefert ein sehr reines Kupfer. Bei Verarbeitung silberhaltiger Erze hat man dafür zu sorgen, dass in den Extractionslaugen nur soviel Chlor vorhanden ist, dass nur Kupferchlorür und nicht auch unlösliches Chlorsilber gebildet wird. Die silberhaltigen Rückstände können dann gleich in den Erzauslaugegefässen mit Kochsalz oder Natriumthiosultat oder nach Russel's Verfahren behandelt werden. — Zur Gewinnung des Kupfers aus Kupferlösungen schlägt Glendinning (Engl. P. 8602/1885) das folgende Verfahren vor: Das in den

Laugen enthaltene Kupferchlorür wird durch Einblasen von Luft in die Lösung, welche auf 1 Mol. Salz wenigstens 2 Mol. freien Chlorwasserstoff enthalten muss, in Chlorid umgewandelt. Durch Zusatz von Eisenchlorür (mindestens 3 $FeCl^2$ auf 2 Cu^2Cl^2) wird die Operation sehr erleichtert; sonst wird ein kupferhaltiger Niederschlag erzeugt; zuviel Eisenchlorür aber behindert die Silberfällung. Die Laugen werden dann in gewöhnlicher Weise mittelst eines löslichen Jodids entsilbert. Wenn Arsenik vorhanden ist, so wird zunächst überschüssige Salzsäure entfernt, entweder durch Zusatz von Alkali, oder indem man die Flüssigkeit durch ein Bett von Kupferoxyd oder Kupferniederschlag treibt. Wenn dann Luft hindurchgeblasen wird, so wird das Arsen in Verbindung mit Eisenoxyd ausgefällt. Nach dem Absetzen des Niederschlags kommt die, wenn erforderlich filtrirte, Flüssigkeit zur Silberausscheidung und dann in die Kupferfällungsgefässe.

Elektrolyse. In seiner Schrift: „l'Elettrolisi in Metallurgia, Mailand, 1885" beschreibt Zoppetti (Bg. u. H. Z. **45**, 207, 221 u. 538) das in Casarza (Levante) eingeführte Marchese'sche[1]) Verfahren zur elektrolytischen Kupfergewinnung.

Bessemer Process: Auf der Hütte zu Mühlbach (Salzburger Alpen) wurden nach Hering (Dingler **230**, 319), Versuche über das Windfrischen von Kupferrohstein und Concentrationsstein ausgeführt, indem durch das flüssige Bad Luft geblasen wurde. Die von der Aufbereitung gelieferten Erze enthalten durchschnittlich:

Cu	12·5		
Fe	33·0		37·0 Kupferkies
Ni	0·3		9·5 Schwefelkies
As	0·4	etwa entsprechend	36·0 Spatheisenstein
S	18·5		1·0 Nickelglanz
SiO_2	12·0		12·0 Quarz
CaO	1·0		

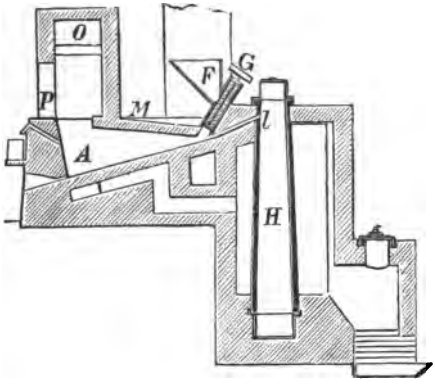
Concentrationsstein, von der Zusammensetzung: Cu 60·00; Ni 0·78; As 0·22; Fe 15·10; S 23·80, hatte nach dem ersten Bessemern: Cu 81·20; Ni 0·90; As Spur; Fe Spur; S 17·75; nach dem zweiten Bessemern: Cu 99·20; Ni 0·38; As Spur; Fe Spur; S 0·04. Hering empfiehlt, die feineren Erze zu rösten und mit den übrigen zu einem Kupferstein von über 30 Proc. Kupfer zu verschmelzen. Dieser Stein wird zunächst durch Bessemern bis zu 70 Proc. Kupfer und dieses Product sodann durch eine nachfolgende Behandlung auf Rohkupfer von 98—99 Proc. Kupfer gebracht. Die Raffinirung geschieht entweder im Flammenofen oder besser durch Elektrolyse. Beim Raffiniren im Flammenofen concentrirt sich der Nickelgehalt in den Schlacken, welche sodann auf ein nickelreiches Kupfer verarbeitet werden, aus welchem mittelst Elektrolyse das Kupfer gefällt wird, worauf die Laugen auf Nickel verarbeitet werden.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 70.

Um die Mängel der horizontalen Formen zu beseitigen, haben Manhès[1]) und David (Bg. u. H. Z. **45**, 294) eine neue Birne zum Bessemern von Kupferstein construirt. Dieselbe ist cylindrisch mit horizontaler Achse, um die sie sich drehen lässt und kann so nach Bedürfnis in vier verschiedene Lagen gebracht werden. Mit diesem Apparat kann man jeden Stein in einer einzigen Operation verarbeiten; ein Neigen desselben genügt, um den Wind jederzeit im Innern passend wirken zu lassen. — Die Kupferwerke der Parrot Co. bei Butte, Montana, V, St. A., richten eine Bessemeranlage nach Manhès System ein (Bg. u. H. Z. **46**, S. 18).

Reductions- und Schmelzprocess. Einen Reductionsofen zur Gewinnung von Metallen aus Erzen hat Shedlock (D. P. 32123) patentirt; die Reduction geschieht unter gleichzeitiger Anwendung von Kohle und Generatorgasen. Die pulverisirten Erze werden mit Kohle in den Trichter *F* gefüllt, in dessen Boden sich eine Oeffnung befindet, die mit dem Zuführungsapparat *G* communicirt. Die Schnecke dieses Apparates befördert bei ihrer Rotation das Gut in und durch das Metallbad *A*. Gleichzeitig treten durch *l* reducirende Gase, welche in dem Generator *H* erzeugt werden, unter starkem Druck ein. In *A* werden die Erze reducirt und die Metalle verbinden sich mit dem Metallbade, während die Oxydationsproducte längs der Platte *M* nach den Condensationskammern *O* gelangen. Die erdigen Teile steigen nach der Oberfläche des Bades und werden durch die Tür *P* abgeschöpft.

Fig. 20.



Einen neuen Reductionsprocess zur Darstellung von metallischem Kupfer aus Schwefelkupfer beschreibt Schliephacke (D. P. 38041). Leitet man in einen Tiegel, der schmelzendes Schwefelkupfer enthält, überhitzten Wasserdampf, so wird unter Bildung von schwefliger Säure das Schwefelkupfer in metallisches Kupfer übergeführt, welches noch einen Teil Kupferoxydul aufgelöst enthält. Dieser Rest Kupferoxydul wird durch Rühren des geschmolzenen Kupfers mit Birkenholz zu Kupfer reducirt. Sobald das Schwefelkupfer in metallisches Kupfer verwandelt ist, hört die Zersetzung des überhitzten Wasserdampfes auf, was man leicht daran erkennt, dafs die durch Wasserstoff erzeugte Flamme verschwindet.

Webster, D. P. 37159, giebt ein Verfahren zur Herstellung eines Flussmittels für metallurgische Zwecke. Abwässer, welche Chlorcalcium enthalten, werden mit soviel gelöschtem Kalk versetzt, dass eine mörtelartige Masse

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 70.

entsteht. Dieselbe wird bei 120—122° C. getrocknet, gemahlen und nochmals mit Abwässern gesättigt. Das nun getrocknete Material wird geschmolzen, in Blöcke gegossen und bildet dann ein gutes Flussmittel für metallurgische Zwecke, z. B. beim Reinigen des Kupfers etc.

Kupferbehandlung. Nach dem D. P. 35945 von Walton wird zur Verhinderung des Steigens beim Umschmelzen des Garkupfers in Tiegeln eine Mischung von Zinkcarbonat oder Zinkoxyd und gepulverter Holzkohle in Form von getrockneten kubischen oder kugelförmigen Körpern auf das geschmolzene Kupfer geworfen. Diese zerfällt in Stücke, schliesst die Atmosphäre von der Oberfläche des Kupfers aus und setzt das Kupfer der Einwirkung des Kohlenstoffs aus, wodurch der Sauerstoff aus dem Kupfer entfernt wird.

Delgny, D. P. 35578, hat sein im D. P 33968[1]) beschriebenes Verfahren zur Reinigung von Kupferniederschlägen mit Alkalinitraten (um die arsenig- und antimonigsauren Salze in arsen- und antimonsaure Salze überzuführen) erweitert. Das Alkali des Nitrats soll nutzbar gemacht werden, um die zuletzt nötige Anwendung von Aetzalkalien zu vermeiden. Die Salze werden bei einer Temperatur verwendet, welche weit höher als der Siedepunkt der Laugen ist und welche bis zur Rotglut gesteigert werden kann.

Um recht dichte galvanische Niederschläge zu erhalten, verwendet Leuchs, D. P. 38193, bei der Darstellung von Kupfer, Zink, Silber, Blei und Bleisuperoxyd als Elektrolyt die Bor- und Kieselfluorverbindungen der betreffenden Metalle.

Berz, D. P. 36720, giebt ein neues Verfahren an zur Herstellung von Kupferröhren ohne Naht, Falz oder Lötung und ohne Giessen und zur Herstellung eben solcher Kupferwalzen für Cattundruckerei und Papierfabrikation. Durch dasselbe soll das Umschmelzen des Kupfers vermieden werden. Dünnwandige Kupferrohre, welche je nach ihrem Zweck verschiedene Durchmesser und Länge haben, werden als Kathoden in ein galvanisches Kupferbad eingehängt, und auf diese wird Kupfer in erforderlicher Stärke niedergeschlagen, nachdem die innere Wandung der eingehängten Rohre durch Fettüberzug gegen das Ansetzen sich ausscheidenden Kupfers geschützt ist. Die Weiterbearbeitung der auf elektrolytischem Wege hergestellten dickwandigen Kupferrohre geschieht in bekannter Weise durch Ziehen, mit oder ohne Dorn, Walzen, Hämmern etc. In ähnlicher Weise werden Cylinder mit einem Kupferüberzug auf elektrolytischem Wege versehen, der dann durch Ziehen, Walzen oder Hämmern verdichtet und dann abgedreht und polirt wird, so dass die Walzen zur Cattundruckerei, Papierfabrikation etc. benutzt werden können.

Ein eigentümliches Verfahren der Metallbearbeitung mittelst direct angewendeten elektrischen Stromes wird von N. von Benardos und Olszewsky D. P. 38011, beschrieben. Das zu bearbeitende Metallstück bildet den einen Pol einer Elektricitätsquelle, während der andere durch eine mittelst einer Hülse an einem Handgriff befestigten Kohlenstab gebildet wird. Nähert man den letzteren dem Metallstück genügend, so wird an der betreffenden Stelle ein Volta'scher Bogen erzeugt und das Metallstück wird dort durch die Hitze

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 72.

des elektrischen Bogens zum Schmelzen gebracht. Auf diese Weise lassen sich die mannigfachsten Arten der Metallbearbeitung, so das Durchlochen von Metallflächen, das Zusammenschmelzen u. s. w. bewirken. Callow, D. P. 32637 giebt ein Verfahren zur galvanoplastischer Erzeugung von Metallschablonen an. Auf einer Platte von Glas bringt man die von dem Metall einzunehmenden Stellen durch Aetzen oder Schleifen versenkt an, rauht dieselben, wenn nötig, an und versieht sie mit einem Ueberzug aus Graphit. Bei genügender Stärke der elektrisch niedergeschlagenen Metallschicht wird die Platte aus dem Bade entfernt und die Metallschablone von derselben abgehoben.

Kupferlegirungen. Pěiwoznik (Bg. u. H. Z. **45**, 352) stellte durch Reduction von Kupferphosphat mit Kohle (auf 188·5 g Phosphat 52 g Kohlepulver) Phosphorkupfer mit 14·08 P = Cu^6P^2 dar. Schwartz erhielt solches mit 0·51—3·5 P durch Erhitzen von Kupfergranalien mit Knochenasche, Kieselsäure und Kohle. Schrötters 20procentiges Phosphorkupfer Cu^4P^2 ging beim heftigen Glühen im Kohletiegel unter Borax in Cu^2P^6 über. Grössere Mengen Phosphor machen das Kupfer grau und spröde, geringe Mengen erhöhen durch Wegschaffung des Sauerstoffs Festigkeit, Dehnbarkeit und Dünnflüssigkeit und verhindern die Blasenbildung in Güssen. Auch Bronzen werden durch etwas Phosphor homogener, daher fester, zarter, elastischer und gewinnen auch sonst an wertvollen Eigenschaften. Es empfiehlt sich nicht, den Phosphor in freiem Zustande, auch nicht als amorphen Phosphor, in einer Kupfervitriollösung mit Kupfer umhüllt, anzuwenden, sondern nur Phosphorkupfer nach dem Niederschmelzen zuzusetzen. Der Phosphorgehalt in Phosphorbronzen schwankt zwischen 0·17 und 0·76 Proc., kann aber nach Künzel je nach dem Zweck auf 2½ Proc. gesteigert werden. Eine zur Anfertigung von Achsenlagern verwendete Bronze enthielt nach Drasche 9·85 Sn, 85·55 Cu, 3·77 Zn, 0·62 Pb Spuren Fe und 0,05 P. Eine antike harte zu Waffen und Werkzeugen bestimmte Bronze enthielt nach Smita 83—88 Cu, 12—16 Sn und 0·02—0·2 P. Sie ist wahrscheinlich durch reducirendes Schmelzen von Kupfer- und Zinnerzen mit apatithaltigen basischen Eruptivgesteinen oder phosphorhaltigen tierischen Abfällen hergestellt und durch Abschrecken und Hämmern gehärtet worden. Manche Bronzen besitzen eine Härte von 5—6.

Zur Erzeugung von Siliciumkupfer behufs Verwendung desselben zu metallurgischen Zwecken sowie zu siliciumhaltigen Kupfer-, Zinn-, Zink-, Mangan- und Nickel-Legirungen wird nach dem D. P. 36607, Heusler, Ferrosilicium oder siliciumhaltiges Roheisen mit Kupfer bei starkem Coksfeuer im Zugofen zusammengeschmolzen. Hierbei bildet sich Siliciumkupfer, welches sich am Boden des Apparates absetzt. Ueber dem Siliciumkupfer folgen noch eisenhaltige Lagen von Siliciumkupfer, dann eine Lage von silicium- und kupferhaltigem Eisen und demnächst eine obere reine Lage von Roheisen. Die entstandene Schmelzmasse wird in einen Herd umgegossen und im geeigneten Augenblicke an der Oberfläche mit Wasser gekühlt, um dann die einzelnen, chemisch verschiedenen Lagen durch Abheben trennen zu

können. Das auf diese Weise erzielte Siliciumkupfer soll zur Raffinirung des Kupfers, sowie zur Darstellung von Legirungen Verwendung finden.

Ulrich Sachse.

Statistik.

Production der Kupfer-Bergwerke u. Hütten in Deutschland im Jahre 1885

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
an Kupfererzen.				
I. Preussen. Prov. Sachsen . .	3	1	557 185·025	18 389 613
„ Hannover . .	1	2	22 869·034	557 741
„ Westfalen . .	2	33	36 758·408	169 379
„ Hessen-Nassau	1	5	1 346·673	22 367
„ Rheinland . .	1	28	2 829·260	70 291
Zusammen Königreich Preussen .	8	69	620 988·400	19 209 391
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	2	3	392·975	45 122
Zusammen Deutsches Reich . .	10	72	621 381·375	19 254 513
Im Jahre 1884 abgerundet	14	69	593 330·169	18 146 897
Production der Hüttenwerke in Deutschland im Jahre 1885.				
an Kupfer.				
a) Hammergares Block- und Rosettenkupfer (einschliesslich des zu Kupferwaaren verwendeten).				
I. Preussen	7	2	17 013·906	17 048 059
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	2	2	3 614·468	3 790 493
Zusammen Deutsches Reich . .	9	4	20 628·374	20 838 552
Im Jahre 1884 abgerundet	11	2	18 750·297	22 633 074
b) Schwarzkupfer zum Verkauf. Nichts.				
c) Kupferstein zum Verkauf.				
Deutsches Reich	—	3	342·801	89 358
Im Jahre 1884 abgerundet	—	5	299·612	103 924

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die Einfuhr	Ausfuhr	im Jahre 1885 die Einfuhr	Ausfuhr
an Kupfer, roh oder als Bruch . . .	119 129	65 102	131 684	57 062
„ Kupfer etc. geschmiedet oder gewalzt in Stangen und Blechen, unplattirt .	2 214	30 795	1 882	31 774
„ groben Kupferschmiede- und Gelbgiesserwaaren	5 445	12 756	5 514	17 999
„ anderen Waaren aus Kupfer etc. mit Ausschluss derjenigen aus Aluminium etc., sowie der Geschütze und Munition	4 949	33 741	4 997	27 820

VI. Blei.

Geschichtliches. Zur Geschichte des Bleies teilt K. B. Hofmann in Virchow und Holzendorff's Sammlung wissenschaftl. Vorträge, 1885, Heft 472) Folgendes mit: In den ältesten schriftlichen Denkmälern der Egypter, Inder und Hebräer wird bereits das Blei erwähnt, so z. B. in den Tributlisten und Beuteverzeichnissen des Pharaonen Thutmes III., welcher vor mehr als 3000 Jahren im Nilthal residirte. Griechen und Römer gewannen und benutzten es bereits; die letzteren betrieben Bleibergwerke im Lahn- und Siegthale und in der Eifel. Zur Gewinnung des Bleis verwendeten die Alten meist silberhaltigen Bleiglanz; ausser Blei selbst stellten sie Legirungen aus Blei und Zinn dar, ferner Glätte (*lithargyrum*), Mennige (*sandaracha*, *minium*) und Bleiweiss (*psimmythion*, *cerussa*). Die giftige Wirkung des letzteren war bekannt und gefürchtet. Die Verwendung dieser Bleipräparate war im wesentlichen dieselbe wie noch heute.

Analytisches. Behufs volumetrischer Bestimmung des Bleis löst man nach Beringer (Bg. u. H. Z. **45**, 337) 1—2 g Erz in heisser Salpetersäure, verdünnt mit etwas Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, säuert mit Essigsäure an, fügt 50—100 cbcm essigsaures Ammoniak hinzu, kocht 5 Minuten, verdünnt mit 200 cbcm Wasser, fügt Bichromatlösung in grossem Ueberschusse zu, filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, löst das Bleichromat vom Filter mit heisser verdünnter Salzsäure, lässt das Filtrat in 100 cbcm der Eisenvitriollösung laufen und filtrirt das rückständige Eisenoxydul mit Bichromatlösung bei Anwendung von Eisenkaliumcyanid als Indicator. Die Bichromatlösung wird mit einer bekannten Bleilösung gestellt. — Statt nach v. Kobell Jodkalium und Schwefel, verwendet man ein Gemisch von Kupferjodid und Schwefel auf Aluminiumblech zur Erkennung geringer Mengen von Blei und Wismut. Das Jodidgemisch übt, trocken aufbewahrt, lange Zeit seine Wirkung aus. (Bg. u. H. Z. **46**, 55.)

Technisches. a) Aufbereitung. In der bei Gelegenheit des III. allgemeinen deutschen Bergmannstages zu Düsseldorf publicirten Festschrift von Hupertz (Bg. u. H. Z. **45**, 476) findet sich auch die Heberwäsche des Mechernicher Bergwerks-Actiens-Vereins ausführlich beschrieben. Dieselbe dient in Verbindung mit der Vorwäsche und der später folgenden Poch- und Fertigwäsche zur Aufbereitung der 2 Proc. enthaltenden rohen Erze. Das gemischte Haufwerk fällt in einem aus Eisenblech gefertigten rechteckigem Gefässe dem von unten her aufsteigenden Wasserstrom entgegen, und die schweren erzhaltigen Körner sammeln sich auf dem trichterartigen Siebboden, durch den das Wasser von unten her hindurchströmt, an. Sobald diese anfangen, dem Wasser den Durchtritt durch den Siebboden zu erschweren, hebt sich automatisch infolge des zunehmenden Wasserdruckes ein in der Mitte des Siebtrichterbodens angebrachtes Ventil und die angesammelten schweren Körner werden entleert, worauf infolge des sinkenden Wasserdruckes das

Ventil wieder sinkt und der Apparat von neuem arbeitet. Die leichtere, taube Gangart wird von dem aufsteigendem Wasserstrom mit fortgeschlämmt. — Blömecke (Bg. u. H. Z. **45**, 485, 500 u. 514) bespricht die pneumatische Erzaufbereitung. Drei Grundsätze sind bei derselben in Anwendung gebracht: 1. Horizontale continuirlich wirkende Luftströme, 2. ebensolche verticale, 3. intermittirend wirkende Luftströme.

b) Schmelzprocesse und Schlacken. Dietz (Bg. u. H. Z. **45**, 263 u. 271) schreibt über das alte Laurion. Die ungeheuren Halden, von den Griechen *Ekboladen* genannt, beweisen einen bedeutenden Hüttenbetrieb, der wahrscheinlich schon vor Perikles Zeiten (460—429 v. Chr.) begonnen hat. Die Schlacken sind saurer Natur, weshalb sie mit basischen eisenhaltigen Zuschlägen verschmolzen werden müssen.

Nach Iles (Bg. u. H. Z. **45**, 306) lassen sich folgende Schlackentypen aufstellen, welche eine deutliche krystallinische Form besitzen und teilweise in der Zusammensetzung bekannten silicirten Mineralien sich nähern:

	CaO	FeO u. MnO	SiO^2		CaO	FeO u. MnO	SiO^2
A. . . .	6	52	32	E. . . .	20	40	30
B. . . .	10	45	35	F. . . .	24	33	33
C. . . .	12	50	28	G. . . .	28	27	35.
D. . . .	16	34	34				

Es empfiehlt sich nicht, mit dem Kalkgehalt unter 10 Proc. zu gehen, da solche Schlacken blei- und namentlich silberreich sind. Die beste Schlacke ist Typus E, das wirkliche Singulosilicat von der Formel $6FeO,3SiO^2+4CaO,2SiO^2$, Verhältnis von $CaO : FeO = 1 : 2$. Dieselbe gestattet eine grosse Production, erfordert verhältnismässig wenig Brennmaterial und fliesst continuirlich aus.

Nach Plattner (Bg. u. H. Z. **46**, 45) hat sich auf der Muldener Hütte bei Freiberg zum Entsilbern des Werkbleies ein aus Pattinsoniren und Parkesiren (Entsilbern durch Zink) combinirtes Entsilberungsverfahren eingeführt. Das Werkblei wird durch Saigern von Cu, Co und Ni befreit, zur Entfernung von Sn, As und Sb im Flammofen raffinirt und in 2 oder 3 Kesseln einer 9 Kessel enthaltenden Pattinsonbatterie der $^2/_3$ Krystallisationsmethode unterworfen. Dabei erfolgt wismuthaltiges Reichblei mit 2 Proc. Ag zum Abtreiben und Armblei mit 0·1 Proc. Ag, welches mit anderen Bleien von gleichem Silbergehalte mittelst Zinks in 2 Kesseln von je 200 Mctr. Fassung und 3 kleineren Kesseln zum Reichschaumsaigern entsilbert wird.

Lomer (D. P. 35113) schmilzt das Blei, um es zu reinigen und zu entsilbern, in einem Bade flüssigen Eisens. Das erstere sinkt infolge seines grösseren spec. Gewichts in dem Eisen unter und wird hierdurch gereinigt. Nach dem Niedersinken unter das flüssige Eisen kann es schichtenweise abgezogen werden.

Bleiüberzüge und Legirungen: Ein von Elberling (D. P. 38897) angegebenes Verfahren zum Verbleien von Metallblechen und Metallgegen-

ständen ohne Anwendung von Zinn oder anderen das Zinn ersetzenden Metallen besteht darin, dass man die Poren der vorher rein gebeizten Metallflächen durch starkes Bürsten mit Lötwasser öffnet und sättigt, die Flächen oder den ganzen Gegenstand auf eine Temperatur von circa 360° C. bringt, die über dem Schmelzpunkt des Bleies liegt, dann flüssiges, chemisch reines Blei auf diese Flächen in gewünschter Stärke aufträgt und es mit Stahlbürsten so lange einbürstet, bis eine innige Verbindung der beiden Metalle an ihren Berührungsflächen stattgefunden hat. — An Stelle der nach dem Hauptpatent No. 19722[1]) zum Verbleien von Metallen angewendeten Wasserstoffflamme verwenden Möhlau und Schnakenberg das Wassergas (D. P. 36707). — Eine Deckmasse für Blei-, Zink- und Zinnbäder giebt Eckardt (D. P. 38726) an.

Um eine feste Bleiverkleidung in Kochern und Kesseln zu erhalten, werden nach dem Engl. P. 16429/86 Drahtgewebe oder durchlöcherte Bleche innerhalb des Kochers so angebracht, dass sie die Innenflächen ganz bedecken, jedoch etwas davon abstehen. Mit Hilfe eines beweglichen Kernes aus Schmiede- oder Gusseisen wird dann Blei so eingegossen, dass es beide Seiten des zur Verstärkung dienenden Gewebes oder dergleichen bedeckt.

Roesing (Bg. u. H. Z. **45**, 511) hat mit Werkblei von 1·3 Proc. Silbergehalt und einer 2-proc. Bleisilberlegirung Versuche über die Elektricitätsleitung in geschmolzenen Legirungen angestellt, welche ergeben haben, dass beim Durchleiten des elektrischen Stromes, falls derselbe stark genug ist, eine starke Erwärmung hervorzubringen, teilweis eine Zerlegung der Legirung stattfindet.

Allgemeines. Dass bleifressende Insecten vorhanden sind, ist eine bekannte Thatsache; namentlich ist es *Sirex spectrum*, welche bleierne Wasserleitungsröhren, Bleikugeln und Platten von Schwefelsäurekammern durchbohrt. Zum ersten Male scheint dies von Janniard an der Bleibedachung eines Hauses beobachtet zu sein. (Bg. u. H. Z. **46**, 33.) Ulrich Sachse.

Statistik.

I. Im Jahre 1885 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
Bleierze.				
I. Preussen. Prov. Schlesien . .	5	17	26 329·775	3 049 463
„ Hannover . .	3	2	43 626·222	2 918 399
„ Westfalen . .	13	10	10 617·492	1 302 867
„ Hessen-Nassau .	8	—	16 091·462	1 461 206
„ Rheinland . .	23	25	55 761·108	5 660 061
Zusammen. Königreich Preussen .	52	45	152 426·059	14 391 996

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 48.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
II. Sachsen	4	—	2 547·219	297 793
III. Uebrige deutsche Staaten	6	—	2 896·084	403 423
Zusammen Deutsches Reich	62	54	157 869·362	15 093 212
Im Jahre 1884 abgerundet	69	50	162 772·147	15 739 655
Blei.				
a) Blockblei (einschliesslich des zu Bleiblechen und Bleiwaaren verwendeten).				
I. Preussen. Prov. Schlesien	2	—	18 051·914	3 660 361
„ Hannover	1	3	8 990·509	1 880 062
„ Hessen-Nassau	2	—	8 508·621	1 784 138
„ Rheinland	4	1	46 821·230	9 860 487
Uebriges Preussen	1	3	3 068·326	652 190
Zusammen Königreich Preussen	10	7	85 440·600	17 837 238
II. Sachsen	—	2	4 072·353	851 572
III. Uebrige deutsche Staaten	3	1	3 620·756	723 579
Zusammen Deutsches Reich	13	10	93 133·709	19 412 389
Im Jahre 1884 abgerundet	13	10	94 809·164	20 217 961
b) Kaufglätte.				
I. Preussen	—	6	2 800·818	569 538
II. Uebrige deutsche Staaten	—	5	1 385·120	289 560
Zusammen Deutsches Reich	—	11	4 185·938	859 098
Im Jahre 1884 abgerundet	—	11	4 919·082	1 027 825

II. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die: Einfuhr	Ausfuhr	im Jahre 1885 die: Einfuhr	Ausfuhr
an Blei, rohem; Bruchblei; Bleiabfällen	20 373	387 715	14 893	411 229
„ Blei- u. Kupfererzen, auch silberhaltigen	277 254	23 633	322 069	22 013

VII. Zink.

Analytisches. L. Marquard (Z. anl. Ch. **25**, 25) empfiehlt die Bestimmung des Zinkes in der Zinkasche als Oxyd gegenüber der als Schwefelzink. Letzteres schliesst beim Trocknen leicht eine gewisse Menge Zinkoxyd ein und der zugesetzte Schwefel enthält oft feuerbeständige Substanzen. — Zur elektrolytischen Bestimmung des Zinks bringt Luckow einen Tropfen = 0·5—0·7 g Quecksilber in eine Platinschale, bestimmt deren Gewicht, lässt ein bestimmtes Volumen der Zinklösung mit etwa

0·1—0·15 g Zinkgehalt hinzu, verdünnt und elektrolysirt. Das entstandene, an der Schale festhaftende Zinkamalgam wird mit Wasser und Alkohol vorsichtig abgespült und getrocknet; aus dem Mehrgewicht der Schale ergiebt sich das Zink. Statt metallischen Quecksilbers kann man auch eine passende Lösung von Quecksilberoxydul oder -Oxyd von bekanntem Gehalt anwenden und dieses Verfahren zur Trennung des Zinks von Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan benutzen, welche keine Amalgame geben. (Bg. u. H. Z. **45**, 297). — Luckow (Z. anl. Ch. **26**, 9) hat ferner das Verhalten der Oxalsäure zu den neutralen oder schwachsauren Lösungen der verschiedenen, häufiger vorkommenden Metalle untersucht. Hiernach findet eine Abscheidung unlöslicher Oxalate nicht statt in den Lösungen der neutralen Salze der Alkalimetalle und in den Lösungen des Chrom-, Aluminium-, Eisen-, Mangan, Uran- und Zinnoxyds, der Chromsäure, Mangansäure, Antimonsäure und der Säuren des Arsens. Die Metalle der V. Gruppe werden sämtlich aus ihren Lösungen gefällt; fast unlöslich sind die oxalsauren Salze des Bleis, Wismuts, Silbers, Kupfers, des Quecksilbers, schwer löslich ist das Cadmiumsalz, schwer löslich sind ferner die Oxalate des Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Eisen- und Uranoxydul, sowie das Zinkoxalat. In dieser Gruppe lassen sich also Eisen-, Mangan- und Uranoxydul von den entsprechenden Oxyden durch Oxalsäure trennen. In Bezug auf das Zinksalz ist es wichtig, dass seine vollständige Abscheidung am einfachsten durch Eindampfen der mit Oxalsäure in geringem Ueberschuss versetzten Zinklösung erreicht wird.

Lobsekann und Meyer (Chem. Z. **10**, 729) fällen eine mit Ammoniak genau neutralisirte Zinklösung mit phosphorsaurem Natrium. Der voluminöse Niederschlag von phosphorsaurem Zinkoxydammoniak wird beim Sieden krystallinisch. Beim Glühen über dem Gebläse geht er in eine klare Schmelze von pyrophosphorsaurem Zinkoxyd über, welches aber schon in der Hitze eines Bunsen-Brenners erstarrt. Die Bestimmung des Zinks auf diese Weise geht nicht neben Mangan, soll aber auffallender Weise neben Magnesia gelingen.

von Berg (Z. anl. Ch. **25**, 512) hat den von Hampe (ebenda **24**, 588) gemachten Vorschlag der Trennung des Zinks von den Metallen seiner Gruppe aus ameisensaurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff weiter ausgebildet und schlägt ausser jener Trennung noch die aus monochloressigsaurer Lösung ebenfalls mittelst Schwefelwasserstoff vor. Es ist nur nötig, sofort nach dem genügenden Durchleiten des letzteren zu filtriren, da sonst leicht etwas Schwefelkobalt mitgefällt wird.

Nach Beobachtungen von Schlossser und Hamkop ist die Bestimmung von Blei in Zinkplatten sehr unsicher, indem sich beim Umschmelzen von solchem starkbleihaltigen Zink in Platten stets bedeutendere Bleimengen im unteren Teil der Bleiplatten finden. Kraut schlägt daher der Industrie vor, nur Zinkplatten mit geringem Bleigehalt zu kaufen, bei deren Umschmelzen sich keine bleireicheren Teile am Boden aussondern.

Bein (Rep. anl. Ch. **6**, 275) empfiehlt zur Trennung des Zinks von Eisenoxydsalz letzteres durch Zusatz von bernsteinsaurem Natrium abzuscheiden. Das Zink selbst bringt er als ZnO zur Wägung, indem er die concentrirte Lösung in der Siedehitze mit Natriumcarbonat fällt, den erhaltenen Niederschlag in Salpetersäure löst und glüht.

Behufs Trennung des Zinks vom Cadmium löst man nach Eliasberg (Z. anl. Ch. **24**, 548) die Metalloxyde in Salzsäure, dampft zu Trockne, setzt 8—10 *g* Kaliumoxalat und 2—3 *g* Ammoniumoxalat zu, verdünnt auf 100 cbcm, erhitzt bis nahe zum Sieden und elektrolysirt. Die Stromstärke soll 0·01—0·015 Ampère, also 0·01—0·015 cbcm Knallgas pro Minute betragen; die Dauer ist 6—7 Stunden, die Abscheidung des Cadmiums oft krystallinisch. Auch bei der von Jver (Bull. soc. chim. **34**, 18) angegebenen elektrolytischen Trennung empfiehlt es sich zu erwärmen und eine Stromstärke von 0·5—0·6 cbcm Knallgas pro Minute anzuwenden.

Um Zink von Nickel oder Kobalt, Mangan und Eisen zu trennen, leitet Carnot (C. r. **102**, 678) durch die neutralisirte, dann mit Oxalsäure schwach angesäuerte, verdünnte und kalte Lösung Schwefelwasserstoff; es fällt Schwefelzink. Enthält die davon abfiltrirte Flüssigkeit Nickel, Eisen und Mangan, so neutralisirt man sie mit Ammoniak, fügt Natrium- oder Ammoniumacetat im Ueberschuss hinzu, säuert sehr schwach mit Essigsäure an, leitet genügend lange Schwefelwasserstoff durch die Lösung, lässt in einer verschlossenen Flasche die Fällung von Nickel- und Eisensulfid sich absetzen und filtrirt. Im Filtrate fällt durch Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat reines Mangansulfid (s. auch Kupfer).

Technisches. Das Ausbringen des Zinks im Reductionsofen hängt nach Mahler (Bg. u. H. Z. **45**, 179), in bestimmten Grenzen wenigstens, hauptächlich von der Röstung ab. Die meisten Hüttenleute halten alles Zink, welches als Sulfür oder Sulfat in die Retorten gelangt, für verloren, da bei der Temperatur der angewendeten Oefen das Zinksulfür durch Kohle nicht reducirbar ist, wogegen zwar das Sulfat nach der Gleichung: $2ZnSO^4+C=2ZnO+2SO^2+CO^2$ seine Schwefelsäure abzugeben vermag, dies aber nur bei Dunkelrotglut thut, während bei höherer Temperatur das Sulfat in nicht reducirbares Sulfür übergeht. Es ist daher die grösste Sorgfalt auf das Rösten zu verwenden, um die grössere Schwefelmenge bei möglichst niederer Temperatur zu entfernen. Man benutzt am häufigsten zum Blenderösten die sogenannten schlesischen Oefen mit zwei Sohlen und den Hasenclever-Ofen. Zu Oberhausen und Ammeberg hat man indess in neuerer Zeit Versuche mit Oefen mit rotirenden Krählen, und zwar mit einem von Ross und Welter und einem zweiten, nach dem System Haas gebauten Ofen angestellt, welche früher oder später den schlesischen und Hasenclever-Ofen ersetzen werden. Mit Hülfe des Haas-Ofen hofft man mindestens 60 Proc. Schwefel der Erze in Schwefelsäure verwandeln zu können, was in Anbetracht der immer dringender geforderten Beseitigung der schwefligen Röstgase sehr zu seiner Einführung auf den Zinkhütten bei-

tragen wird. Aus denselben Gründen ist auch neuerdings der modificirte Eichhorn-Liebig'sche Ofen des Rhenania[1]) (Bg. u. H. Z. **45**, 201) auf einer grösseren Anzahl Hütten erbaut. Derselbe enthält von Feuergasen umspielte Muffeln, durch welche die feingemahlenen, durch einen Trichter auf die obere Sohle aufgegebenen Erze durch den Arbeiter allmälig weiter transportirt werden, so dass die Blende am Ende der unteren Sohle unter fleissigem Umrühren vollständig entschwefelt wird. Die Luft tritt bei den Arbeitstüren ein, entwickelt aus dem glühenden Erz schweflige Säure und diese gelangt durch besondere, den Arbeitstüren gegenüber mündende Canäle hochgeführt, in die Bleikammern. Es lassen sich mehrere Röstöfen mit einer Bleikammer verbinden, was bei horizontaler Führung heisser Gase schwer zu bewerkstelligen ist.

Zur Vermeidung von Zinkverlusten durch zu weit getriebene Röstung thut man nach Steger (Bg. u. H. Z. **45**, 353) gut, diese nur bis zum vollständigen Austreiben des Wassers fortzusetzen, infolgedessen noch ein Teil Kohlensäure im Röstgute zurückbleibt (ca. 7·81 Proc. CO^2); welche, damit sie bei der Destillation das Zink nicht oxydirt, durch hohe Temperatur (helle Weissglut) in der Muffel durch die anwesende Kohle zu Kohlenoxyd reducirt werden muss. Hierzu ist eine bedeutende Wärmemenge (2403 Cal. auf 1 g) erforderlich, welche der Zinkofen liefern muss. Die Vorlagen sucht man so heiss zu erhalten, dass das Zink eben noch flüssig bleibt. Das Vorhandensein eines Zinkbades in den Vorlagen ist von grosser Bedeutung für die raschere Condensation der Zinkdämpfe. Die Vorlagen erlangen die zum Flüssigbleiben des Zinks notwendige Temperatur zwar schon nach 30—40 Minuten, doch verhindern Wasserdampf, Kohlensäure und Sauerstoff (indem Zink Wasserdampf und Kohlensäure zersetzt) stundenlang die Bildung flüssigen Zinns und es entsteht nur Zinkstaub und Zinkoxyd, bis aller Wasserdampf ausgeschieden und Kohlensäure und Sauerstoff durch Kohlenoxyd ersetzt ist. Es ist deshalb ein Zusatz grösserer Mengen oxydischen Zinkmaterials (Ansätze in den Räumascheröschen, Flugstaub) zu den mitverwendeten metallischen Zusätzen (Schmelzabgänge vom Zinkraffiniren, Zinkstaub) erforderlich, damit möglichst bald eine hinreichende Kohlenoxydgasatmosphäre entsteht. Es empfiehlt sich, die oxydischen reichen Materialien gut zu zerkleinern und mit recht viel Zündern gründlich zu mengen und wegen Entstehens reichlicherer heisser Zinkdämpfe den Vorlageraum behufs Abkühlung zu vergrössern, auch das Zink behufs Abkühlung der Vorlagen von Zeit zu Zeit, aber nicht gänzlich, abzuziehen.

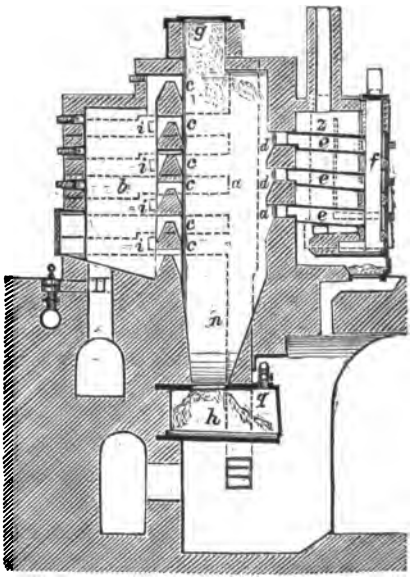
Ferrari (Bg. u. H. Z. **45**, 474) hat zu Monteponi (Sardinien) einen neuen Flammofen zur Galmeiröstung erbaut, welcher sich besser als die sonst dort gebräuchlichen Oxland-Oefen bewährt hat. Derselbe hat einen stark geneigten, oben in einen Trichter mit Kegel endigenden und unten mit einer trichterförmigen Austrageöffnung versehenen Herd, welcher zur

[1]) Techn.-chem. Jahrb, 5, S. 33.

Fortschaufelung des oben eingetragenen Galmeis 5 Arbeitsthüren besitzt. Oberhalb der Austrageöffnung ist der Herd durch ein höheres Gewölbe erweitert und verengt sich dann nach oben hin, um den Verbrennungsgasen Gelegenheit zu geben, an den Galmei ihre Wärme abzusetzen. Schliesslich erweitert sich der Ofen beim Aufgebetrichter wieder, behufs Erwärmung des Trichterinhalts. Zur Befeuerung ist ein für zwei neben einander liegende Herde bestimmter Boetius'scher Gasgenerator mit Treppen- und Planrost angeordnet, welcher die brennbaren Gase durch die Austrageöffnung in den Herd entlässt, oberhalb welcher in Canälen des Ofens erwärmte Luft zu den Gasen durch mehrere Oeffnungen strömt. Neben den Flammöfen sind zwei Schachtöfen mit Kegelrost vorhanden, aus 8 zusammengeschraubten Sectoren bestehend. Unten ist ein Rahmen angehängt, welcher 5 schmiedeeiserne Barren hält, welche einen Gitterverschluss des Ofens bilden. Durch Drehen dieser Verschlussbarren wird der continuirlich gehende Ofen vom Röstproduct, welches in Wagen fällt, entleert. Der Rost bleibt immer ganz kalt und die Wärme wird im Ofen sehr ausgenutzt.

Ein Ofen zur Verhüttung von Zinkerzen von Kleemann (D. P. 38038 Fig. 22) besteht aus einem oder mehreren verticalen Reductionsränmen *a*, welche oben mit verschliessbarer Füllöffnung *g* und unten mit vertieftem Boden *n* versehen sind. Die Wandungen der Reductionsräume sind zur Vollziehung des Reductionsprocesses und des seitlichen Abtriebes der Zinkdämpfe nach den Condensationsvorrichtungen auf der einen Seite von Zügen *c* für den Eintritt von Feuerungsgasen und auf der anderen von Zügen *d* zur Verbindung mit den Condensations-Vorrichtungen durchbrochen. Zum Entfernen der Reductionsrückstände dient ein Kasten *h*, welcher jeden Reductionsraum nach unten abschliesst, und in welchen bei *q* oder an anderer Stelle Luft oder Gas zur Ableitung der Zinkdämpfe nach den Condensationsvorrichtungen eingeblasen wird. Canäle *i* verbinden die Feuerungskammern *b* mit den die Reductionsräume umgebenden Heizcanälen zu dem Zwecke, um die aus den Feuerungskammern *b* in die Reductionsräume nicht gelangenden überschüssigen Gase zur Heizung derselben zu benutzen. Die Röhren *f* bilden einen gemeinschaftlichen Kopf oder Zinksammler von zwei oder mehreren in einem Vorgewölbe *s* über ein-

Fig. 22.

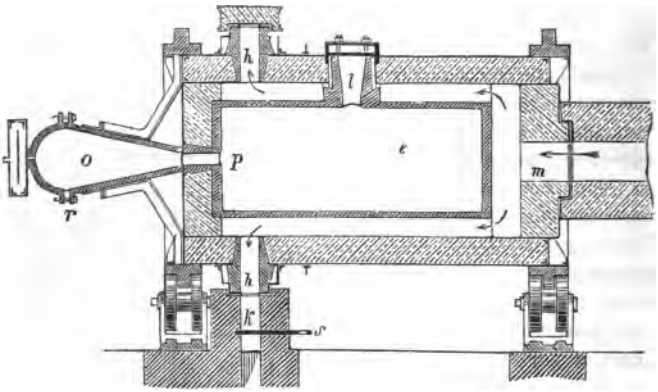


ander angeordneten Vorlagen *e*. Der letztere Condensationsapparat kann auch mit ausserhalb des Vorgewölces *s* zum Niederschlagen der entweichenden Zinkdämpfe aufgestellten Nebenapparaten eigenthümlicher Construction verbunden werden. Die aus denselben entweichenden Reductionsgase werden in die Vorgewölbe zur Erwärmung des dortigen Raumes geleitet.

Während man nach Sachs (Z. V. dt. Ing. **30**, 1019) zur Herstellung der Zinkofenmuffeln in Oberschlesien bei der Handarbeit stehen geblieben ist, stellt man solche in Rheinland, Westfalen, Belgien und Frankreich schon seit längerer Zeit mittelst hydraulischer Pressen dar. Seit den fünfziger Jahren wird in Belgien, am Altenberg und in Mühlheim a. Rh. eine Löffelbohrmaschine angewandt, mittelst welcher der Thonkern ausgebohrt wurde und Boden und Wandungen in der Form erhalten blieben.

Einen rotirenden Destillationsapparat für Metalle beschreibt Lorenz (D. P. 35819). Das abzudestillirende zerkleinerte Gut wird durch die Oeff-

Fig. 23.



nung *l* in die Retorte *e* (Fig. 23) bis ungefähr zur Hälfte ihres Rauminhalts eingefüllt, worauf die Oeffnung *l* geschlossen und der Apparat mittelst der Zahnkränze und geeigneter Getriebe in rotirende Bewegung gesetzt wird, während die Feuergase, von hinten durch *m* eingeführt, die Retorte in der Richtung der Pfeile umstreichen und durch die Abzugsöffnungen *h* in den durch den Schieber *s* regulirbaren Canal *k* abgeführt werden. Der Inhalt der Retorte wird in Folge des Rotirens sich an den Wandungen der letzteren abwälzen, und es wird eine fortwährende Mischung der Producte stattfinden müssen, wodurch ein schnellerer Destillationsprocess herbeigeführt wird, als wenn das Gut in einer festen Retorte lagernd abdestillirt werden soll.

Die Destillationsproducte entweichen durch den Canal *p* in die Vorlage *o*, worin sie condensiren und durch den Zwischenraum bei *r* zum Abstich gelangen.

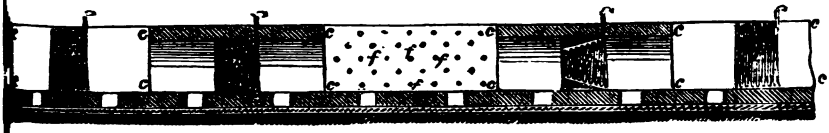
Bei der Darstellung von Spiegeleisen aus Franklinit-Rückständen werden nach Stone (Bg. u. H. Z. **45**, 503) in den eigens zu

diesem Zweck besonders construirten Gichten und Condensatoren reichliche Mengen Zinkoxyd gewonnen, welches bei der Verarbeitung auf Rohzink, ein Metall von ausnehmender Reinheit liefert, völlig frei von Arsenik, Antimon und Blei und nur mit wenigen Hundertsteln eines Procents Eisen.

Nach Kosmann (Chem. Z. 1886 Nr. 44) existirt bisher in Deutschland nur eine Laugereianlage zur Verwertung der zinkhaltigen Abbrände neben solchen von Riotintokiesen zu Königshütte in Oberschlesien, wo dieselben mit Kochsalz chlorirend geröstet werden zur Erzielung möglichst schwefelfreier Rückstände. Aus der erfolgenden Lauge lässt man das Zinksulfat auskrystallisiren und nach genügender Anreicherung der Lauge gelangt auch das darin enthaltene Natriumsulfat zur Verwertung (Bg. u. H. Z. **46**, 74).

Flugstaub und Hüttenrauch: Schlösser und Ernst (D. P. 35942) haben ihre Vorrichtung zur Gewinnung des Flugstaubes[1]) wesentlich geändert. Statt der durch das Patent No. 31108 geschützten Doppelhohlkegel sind Spiralrohre *b* angebracht, in welchen gleichfalls eine kalte Flüssigkeit

Fig. 24.



circulirt. Ferner sind in den eigentlichen Rauchcanal aus Metallblech hergestellte Condensationskammern *c* eingeschaltet. Einerseits befinden sich in diesen Kammern gewundene Rohrsysteme *l*, in welchen eine abkühlende Flüssigkeit zur Wirkung kommt, andererseits sind in denselben Röhren *f* angebracht, welche die Kammerwände durchbrechen, so dass das Innere der Rohre von der Aussenluft durchstrichen wird. Als abkühlendes Mittel wird atmosphärische oder künstlich abgekühlte Luft angewendet.

Eine eigenartige Idee zur Niederschlagung fester metallischer Teile aus den Dämpfen von Röst- und Schmelzöfen wird von der Metallurgical Association in London (D. P. 37433) zum Besten gegeben. In den Flugstaubkammern oder Rauchfängen der Oefen wird die Luft durch Anschlagen von Klöppeln an Schallbleche, durch Dampfpfeifen, Trommelwerke, Windmühlenflügel, Rollen kleiner Wagen über hohlliegende Metallplatten, Abfeuern kleiner Geschütze oder Anschlagen von Glocken continuirlich oder intermittirend in Erschütterungen versetzt.

Metallüberzüge. Koffler und Zwierzina (D. P. 36706) überziehen Eisenblech und Eisengegenstände mit Metallen oder Legirungen auf heissem Wege mit Hülfe von Zink. Die mit geschmolzenem Zink überzogenen Eisengegenstände, Bleche u. s. w. werden von dem überschüssigen Zink durch Abstreifen desselben in noch flüssigem Zustande befreit, so dass auf den Eisen gegenständen u. s. w. sich nur noch die gebildete Eisenzinklegirung befindet,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 53.

welche einen weit höheren Schmelzpunkt besitzt als das Zink. Diese Gegenstände lassen sich nun durch blosses Eintauchen in geschmolzene Metallbäder, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der des Zinkes, wie Silber und andere Metalle oder Legirungen, mit einem festhaftendeu Ueberzug versehen, von welchem der anhaftende Ueberschuss in noch flüssigem Zustande durch Bürsten oder in anderer bekannter Weise entfernt wird. Zum Abstreifen des überschüssigen Zinks hat Koffler im D. P. 31967 einen Bürstenapparat angegeben. Das Zinkbad ist in den Ofen eingesetzt. Wenn die Metallplatte aus dem Zinkbade gezogen wird, so drücken sich beiderseits an die Platte rotirende cylindrische Bürsten aus Stahldraht, so dass das überflüssige Zink von der Blechplatte nach abwärts wieder in das Zinkbad zurückbefördert wird. Ein Schutzmantel verhindert das Verspritzen des flüssigen Zinks.

Zinksalze. Nach Steger (Bg. u. H. Z. **45**, 255) ist der Zinkhüttenprocess der unvollkommenste aller Hüttenprocesse. Um die Abfallproducte besser zu verwerten, und durch Darstellung von Zinksalzen den Process lohnender zu machen, leitet man das überdestillirende Zink nebst abziehenden Gasen und Dämpfen durch eine dreifache Muffel, die Dämpfe aus der letzten Vorlage entweder in einen Blechballon zur Gewinnung von Zinkstaub oder in einen von Lehmwänden innen am Ofen gebildeten Kasten und hier durch Luft, welche am untern Ende des Kastens eintritt und auf ihrem Wege von der Eintrittsöffnung bis zum Ausströmungspunkte der Dämpfe erhitzt wird. Die durch diese intensive Verbrennung gebildeten Zinkoxyd- u. s. w. Dämpfe streichen durch ein Canalsystem mit Auffangthürmen und Auffangkammern in die Esse. Durch eingespritztes Wasser wird der Rauch auf seinem Wege bis zur Esse teilweise niedergeschlagen. Der in den Spritzcanälen abgesetzte Staub kommt als Deckfarbe in den Handel, der trockene, kohlensäurereichere weniger deckende eignet sich zur Darstellung von Zinksalzen, namentlich von Zinkvitriol und Chlorzink. Eisen beseitigt man durch Chlorkalk; Kupfer, Blei, Cadmium und Arsen wird durch Zink niedergeschlagen. Chlorzink stellt man am besten aus dem Sulfat durch Umsetzen mit Kochsalz bei 30° und nachheriges Erkalten dar; Glaubersalz scheidet sich ab, dann bei der Concentration der Lösung auf 50° R die anderen Salze; schliesslich bleibt ziemlich reines Chlorzink, dessen Verwendung eine sehr ausgebreitete ist. Zur Darstellung von Zinksulfat empfiehlt es sich, auch die schweflige Säure des Hüttenrauches an Zinkoxyd zu binden und das Sulfit bei Gegenwart von Wasser mittelst Luft zu Sulfat zu oxydiren.

Behufs Darstellung von Zink- und Mangansulfat aus einem Gemenge von Spatheisenstein und Zinkblende wird dasselbe nach dem D. P. 35836 des Bergwerks Friedrichssegen bei Oberlahnstein zunächst unter Luftabschluss bei Rotglühhitze calcinirt. Hierbei bleibt Schwefelzink unverändert, dagegen wird die Kohlensäure des Spatheisensteines und des in letzterem enthaltenen kohlensauren Manganoxyduls ausgetrieben. Nach

beendigter vollständiger Umwandlung in Eisenoxyduloxyd bezw. Manganoxydul oxyd lässt man einen Luftstrom über das Gemenge streichen und dämpft dabei das Feuer etwas. Es verbindet sich nun der Sauerstoff der Luft mit dem Schwefelzink zu schwefelsaurem Zink, gleichzeitig wird aber auch schweflige Säure frei, die sich mit dem Manganoxyduloxyd zu schwefelsaurem Manganoxydul verbindet. Die gebildeten Sulfate werden nun ausgelaugt und können auf verschiedene Präparate weiter verarbeitet werden.

Dorn (D. P. 37 960) giebt ein Verfahren zur elektrochemischen Metallätzung an. Ulrich Sachse.

Statistik.

I. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an rohem Zink; Bruchzink	45 738	654 227	39 996	684 321
„ gewalztem Zink	2 210	168 131	1 264	166 225

II. Im Jahre 1885 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
Zinkerze.				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	36	11	554 297·000	3 873 018
„ Hannover	—	2	6 012·015	371 623
„ Westfalen	8	14	41 780·513	1 085 309
„ Hessen-Nassau	—	6	13 963·472	449 349
„ Rheinland	14	15	63 734·713	1 852 354
Zusammen Königreich Preussen .	58	48	679 787·713	7 631 653
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	1	1	866·736	15 753
Zusaammen Dentsches Reich . .	59	49	680 654·449	7 647 406
Im Jahre 1884 abgerundet	58	51	632 040·212	7 819 374
Zink. Blockzink (einschliessl. des zu Blechen, Zinkweiss oder Zinkwaaren verwendeten).				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	23	1	80 672·232	20 506 933
„ Rheinland	5	—	36 242·540	9 995 219
II. Uebriges Deutsches Reich . . .	2	1	12 183·711	3 358 018
Zusammen Deutsches Reich . .	30	2	129 098·483	33 860 170
Im Jahre 1884 abgerundet	31	3	125 276·315	34 102 495

VIII. Zinn.

Analytisches. Zur Scheidung von Zinn und Antimon wird nach Carnot (C. r. **103,** 258) die salzsaure Lösung derselben, je nachdem sie mehr oder weniger sauer ist, mit Ammoniak und Salmiak versetzt, dann mit 2 g Oxalsäure (in Lösung) vermischt, mit Ammoniak unvollständig neutralisirt, auf 250—300 cbcm verdünnt und dazu Thiosulfatlösung, welche wenigstens 10 Teile krystallisirtes Salz auf 1 Teil vorhandenes Zinn enthält, gefügt; die Lösung wird beim Erwärmen trübe und gelb, dann rot. Dann wird sie mit 1—2 cbcm verdünnter Salzsäure versetzt und einige Minuten gekocht, worauf sich der rote Niederschlag klar absetzt. Bleibt die Flüssigkeit, wenn man sie mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und kocht, klar, oder entsteht eine gelbe bis rötliche Färbung, so ist die Fällung unvollständig; vollständig dagegen, wenn eine rein weisse milchige Trübung entsteht. Die Fällung besteht aus Schwefel und Antimonoxysulfid Sb^2S^2O, stellt nach dem Trocknen und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff eine schöne rote Substanz dar und wird durch Glühen im Kohlensäurestrom in Antimontrisulfid verwandelt. Aus dem Filtrat wird das Zinn als Sulfid gefällt. —

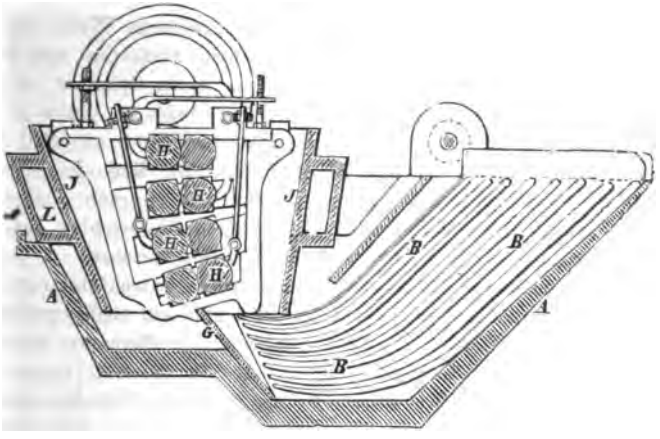
Technisches. Thiollier (Bg. u. H. Z. **45,** 360) berichtet über die Zinngewinnung in Cornwall. Da das geförderte Roherz, bestehend aus quarziger oder granitischer Gangmasse mit eingesprengtem Zinnoxyd, sehr arm ist, findet eine sorgfältige Aufbereitung, welche auf nassem Wege bewirkt wird, statt. Die Waschapparate bestehen aus Rundherden verschiedener Systeme und aus liegenden Herden. Bei der grossen Masse des aufzubereitenden Roherzes geht hierbei viel Zinn verloren. Um die Trennung des Zinnoxyds von Mispickel, Kiesen und Wolframerz zu erleichtern, hilft man sich nach genügender Abscheidung der erdigen Gangart mit einer Röstung, bei welcher das Zinnoxyd selbst keinerlei Veränderung erleidet; es bewahrt seine krystallinische Structur, während die anderen Stoffe in Oxyde, Sulfate, Arsenite und Arseniate verwandelt werden, in Folge dessen die Scheidung durch eine Art Ausschlämmen leicht bewirkt werden kann und das Erz auf ca. 66 Proc. angereichert wird. Das Erzschmelzen erfolgt durch Reduction mittelst Anthracits im Flammenofen, welcher verschiedene Vorteile dem Schachtofen gegenüber bietet. Die zinnreiche Schlacke und das noch beim Erkalten des abgestochenen Zinnes sich bildende Gekrätze werden nach Angaben von Berthier und Leplay mittelst Eisen raffinirt, indem man in die geschmolzenen Massen Weissblechabschnitte einführt. Das Zinn wird vom Eisen aus dem Zinnsilicat verdrängt und fällt aus. Die leichtflüssige Eisensilicatschlacke wird abgeschöpft und man erhält ein Product von 99 Proc. reinem Zinngehalt.

Das beim Erzschmelzen erhaltene Rohzinn wird durch einfaches Umschmelzen in einem kleinen Ofen und Ausgiessen in einen gusseisernen

Kessel raffinirt. Die letzte Reinigung des geschmolzenen Zinns wird durch Polen bewirkt, indem in das Metall ein grünes Scheitholz eingetaucht wird. Der sich bildende Schaum, sowie das vorher abgeschiedene Gekrätze wird sorgfältig abgeschöpft und sodann das Metall in Formen von abgestumpften Pyramiden mit rectangulären verlängerten Grundflächen gegossen. Die so erhaltenen Blöcke wiegen ca. 40 kg. Die Production beträgt jährlich über 4000 t Zinn im Werth von 8—9 Millionen Francs.

Metallüberzüge, Weissblech (vgl. S. 46). Nach Angaben von Edwards, Lewis und Jones (D. P. 38158) ist es bei der Herstellung von Weissblech von Vorteil, die Platten kurze Zeit in dem geschmolzenen Metall, welches den Ueberzug bilden soll, eingetaucht zu lassen. Um dies zu ermöglichen und dennoch gleichzeitig das Ueberziehen der Platten stetig und

Fig. 25.



gleichförmig durchzuführen, bringen die Erfinder in dem das Bad enthaltende Gefäss *A* (Fig. 25) an beiden Seitenwandungen über einander Stäbe *B* an, welche eine Art Rost bilden, zwischen dessen Spalten die Bleche eine Zeit lagern und im Bade untergetaucht verweilen. Hierauf werden dieselben, jedes für sich, ohne die übrigen Bleche im Roste zu berühren, aus dem Roste herausgezogen und vermittelst des Mundstücks *G* den über einander angeordneten Walzen *H* zugeführt. Der Luftkanal *L* dient zur Regulirung der Temperatur in dem Behälter *J*.

Nach Gutensohn (D. P. 32090) wird die Oberfläche der Metalle für einen Ueberzug von Blei, Zinn oder einer Legirung aus beiden dadurch vorbereitet, dass dieselben durch eine Lösung von Harz oder harzigem Stoff in Salzsäure und Glycerin mit oder ohne Zusatz von Salmiak hindurchgezogen werden. Zu gleichem Zweck benutzt Gutensohn (D. P. 37919) ein Flussmittel, welches aus einer mit Glycerin versetzten Lösung von Salmiak, Borsäure, Zinnchlorid und freier Salzsäure besteht.

Zur Verarbeitung der bei der Weissblechfabrikation abfallenden Beizflüssigkeit, welche zum grössten Teil aus Salzsäure und Eisenchlorid besteht, versetzt HARTMANN (Engl. P. 4478/85) dieselbe mit Magnesia im Ueberschuss, so dass Magnesiumoxychlorid entsteht. Die fest gewordene Masse wird an der Luft oder im Ofen getrocknet und schliesslich auf Rotglut erhitzt. Das dabei entwickelte Salzsäuregas wird in Condensationsthürme geleitet. Der aus Eisenoxyd und Magnesia bestehende Rückstand wird wiederum zur Fällung benutzt. Dies wird wiederholt, bis der Gehalt an Magnesia sehr gering ist, worauf durch überschüssige saure Flüssigkeit die Magnesia gelöst und das zurückbleibende Eisenhydroxyd in Eisenoxyd verwandelt wird.

Entzinnung von Weissblechabfällen, Zinnsalze u. s. w. Ein Verfahren des VEREIN'S CHEMISCHER FABRIKEN in Mannheim (D. P. 36205) besteht darin, die Abfälle bei etwa 400° mit Chlorwasserstoffgas zu behandeln; das entstehende Zinnchlorür wird in geeigneter Weise condensirt (Vergl. auch Engl. P. 10018/1885). Nach einem Verfahren von BEATSON (Engl. P. 11067/1885) kommen die Abfälle in einen Cylinder aus Eisendrahtnetz mit den Enden aus Blech. Derselbe bildet in einem oblongen Gefäss die Pole für einen galvanischen Strom, der durch ein Bad siedend heisser Aetznatron- und Cyankaliumlösung geht. Die Kathode, auf welcher das gelöste Zinn sich wieder ablagert, kann aus eisernen Platten oder langsam rotirenden Walzen, welche den lockeren Niederschlag zusammendrücken, oder aus den Wänden des Gefässes selbst bestehen.

Zur Darstellung von Zinnoxyden und Zinnsalzen auf elektrolytischem Wege füllten TAMINE und DE CUYPER (D. P. 35220) ein Gefäss mit Wasser, dem etwas Kochsalz oder ein ähnlich wirkender, indifferenter Körper zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit zugesetzt ist. In dasselbe tauchen zwei Elektroden, die eine aus Kohle (—) für den negativen Pol, die andere aus Zinn (+) für den positiven Pol eines Stromerzeugers. Der durch die Elektrolyse des Wassers entstandene Sauerstoff oxydirt das Zinn der positiven Elektrode; es bildet sich Zinnoxyd, welches, indem es sich an der Elektrode nicht zu halten vermag, in gallertartigem Zustande niederfällt. Durch mässiges Erwärmen oder Kochen wird es krystallinisch und weiss. Ausser Kohle kann die negative Elektrode auch aus Platin, Silber oder Zinn bestehen. Nimmt man an Stelle von Wasser Chlorwasserstoffsäure als Elektrolyt, so erhält man Zinnchlorid. ULRICH SACHSE.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an rohem Zinn; Bruchzinn	68 679	4 788	61 080	4 760
„ Quecksilber	4 110	56	4 866	44

IX. Nickel und Kobalt.

Analytisches: Ilinski und v. Knorre (Ber. 18, 699) geben eine auf die Löslichkeit des Nitroso-β-naphtolnickels in Essigsäure basirende Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt an. Die Nickel und Kobalt als Sulfate oder als Chloride enthaltende Lösung versetzt man mit einigen cbcm Salzsäure; darauf giebt man zur erwärmten Flüssigkeit eine heisse Lösung von Nitroso-β-naphtol in 50 proc. Essigsäure, lässt den Niederschlag absetzen und prüft nach dem Erkalten, ob bei Zusatz einer neuen Menge von Nitrosonaphtollösung eine weitere Abscheidung von Kobaltinitroso-β-naphtol stattfindet. Ist die Fällung vollständig, so filtrirt man den Niederschlag nach einigen Stunden, wäscht zunächst mit kalter, darauf mit warmer, ca. 12procentiger Salzsäure aus, bis das Nickel entfernt ist, und schliesslich mit heissem Wasser. Da der Niederschlag sehr voluminös ist, so sind bei grösseren Mengen von Kobalt nicht zu kleine Filter anzuwenden. Zu dem trockenen Niederschlage setzt man einige Messerspitzen krystallisirte aschenfreie Oxalsäure, schliesst das Filter uud verascht vorsichtig im tarirten Rose'schen Tiegel. Darauf glüht man im Wasserstoffstrome und wägt das metallische Kobalt. Zur Bestimmung des Nickels kann man dasselbe aus dem Filtrat fällen, doch ist vorzuziehen, in einem aliquoten Teil der Lösung Nickel und Kobalt gemeinschaftlich mittelst Kalihydrats auszufällen, nach der Reduction im Wasserstoffstrome die Metalle zu wägen, ferner in einem andern Teil der Lösung das Kobalt, wie oben angegeben, abzuscheiden und darauf das Nickel aus der Differenz zu bestimmen.

Zur Trennung des Nickels von Kobalt schlägt Gucci (Gaz. chim. **16**, 207) folgendes Verfahren vor. Ist in dem mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Schwefelammoniumniederschlage der Gruppe IV die Anwesenheit von Kobalt durch die Boraxperle nachgewiesen, so wird die Lösung der Sulfide in Königswasser zu Trockne gedampft, der Rückstand mit Salpeter bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, mit warmem Wasser aufgenommen und die so erhaltenen Oxyde gewaschen. Nach Durchbohrung des Filters wird der Niederschlag in ein Reagensglas gespritzt, decantirt und mit dem doppelten Volumen Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) behandelt, indem man eine Minute in siedendes Wasser taucht. Man kühlt ab und filtrirt. Im Filtrat findet sich das Nickel durch Alkalizusatz, während Kobaltoxyd ungelöst zurückgeblieben ist. Langbein (Rep. anl. Ch. **1886**, 425) entfernt das bei der elektrolytischen Untersuchung von Nickelanoden gleichzeitig mit dem Nickel sich niederschlagende Mangan, indem er nach der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus der restirenden Lösung Mangan und Eisen mit Ammoniak fällt und den Niederschlag wiederholt löst und fällt. Im Gesammtfiltrat wird sodann das Nickel manganfrei elektrolytisch bestimmt. Zur Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenwaaren löst Köbrich (Chem. Zt. 1886, 425) den Ueberzug mit Salpetersäure ab, kocht mit Salzsäure und

erwärmt mit einem Ueberschuss von Ammoniak und Salmiak 1 Stunde lang; das ausgefallene Eisenoxydhydrat wird filtrirt, gewaschen und von Neuem wiederholt gelöst und mit Ammoniak und Salmiak gefällt. Aus dem Gesammtfiltrat und Waschwasser wird das Nickel als Schwefelnickel mittelst Essigsäure und Schwefelammonium gefällt, in Salpetersalzsäure wieder gelöst und mit frisch bereiteter Kalilauge als Oxydul gefällt; dieses wird getrocknet und mit Wasserstoff reducirt.

Technisches. Die zu Marseille in Neucaledonien vor einigen Jahren errichtete Hütte zur Gewinnung von Nickel aus dem Garnierit hat infolge des unregelmässigen Verhaltens der Erzgänge, des Mangels an genügenden Transportmitteln und der ungünstigen Arbeiterverhältnisse ihren Betrieb seit dem 1. April 1885 wieder eingestellt. Ehe es nicht gelingt, den Verbrauch des Nickels zu steigern, ist bei dem gegenwärtigen Verkaufspreis von 4·80 bis 5·60 ℳ der Gewinn zu gering, als dass der Betrieb wieder eröffnet werden könnte. (Bg. u. H. Z. **45**, 190.) — Gautier (Z. V. dt. Ing. **30**, 1112) giebt eine Darstellung der Gewinnung von Nickel und Kobalt aus manganhaltigen Mineralien. Die von Readman, von Clarke und Esilman vorgeschlagenen Verfahren haben sich nicht bewährt, weshalb in Betreff derselben auf die Quelle verwiesen wird. Dagegen soll sich das nachbeschriebene Verfahren von Herrenschmidt in Sidney gut bewährt haben. Das betreffende Erz wird in gusseisernen Kesseln unter Zuleitung von Wasserdampf mit Eisenvitriollösung gekocht. Hierbei sollen Kobalt, Nickel und Mangan als Sulfate in Lösung gehen, während sich das Eisen als Oxyd ausscheidet. Das letztere wird in Verbindung mit der zurückgebliebenen Gangart geglüt und als Kolkothar verwerthet. Aus der Flüssigkeit werden Kobalt und Nickel durch frisch gefälltes Manganoxydulhydrat als Hydrate der Protoxyde ausgefällt. Dieselben werden aufgelöst und nach bekannten Methoden geschieden. In der Flüssigkeit bleibt Mangansulfat zurück, über dessen Verwerthung man noch nicht schlüssig geworden ist. — Aaron (Ver. St. P. 330454) schlägt Nickel und Kobalt als Methylsulfocarbonat nieder. Zur Herstellung von Nickel und Kobalt schlagen Wiggin und Johnstone (Engl. P. 3923/1885) Kupfer elektrolytisch aus den Lösungen der Chloride dieser Metalle nieder. Man benutzt eine Kathode aus Kupfer oder Messing und eine Anode von Kohle oder unreinem Nickel und Kobalt. Das an letzterer eventuell frei werdende Chlor wird mittelst einer Kappe aufgefangen. Es wird eine Reihe derartiger Zersetzungszellen benutzt; die Lösungen gelangen von einer Zelle in die andere und werden so gänzlich von Kupfer befreit.

Manhès[1]) hat seinen Kupfer-Bessemerprocess auch auf die Nickelgewinnung mit gleich günstigem Erfolge angewendet. (Bg. u. H. Z. **45**, 295.)

Fleitmann (D. P. 37176) empfiehlt bei seinem Verfahren[2]) zum Schweissen von Eisen, Stahl, Kupfer und Legirungen des letzteren mit

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 35 u. 47. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 48.

Nickel, Kobalt, um ein Zusammenschweissen des Umhüllungsbleches mit den aufzuschweissenden Metallen zu verhüten, das Umhüllungsblech auf der Innenseite mit einer Schicht Magnesia, Kalk, Zinkoxyd oder einer ähnlich wirkenden Substanz zu bestreichen, die eine innige Berührung des Umhüllungsbleches mit dem aufzuschweissenden Metall verhindert.

Nach Pébal (Ann. **238**, 160) bindet Nickel beim raschen Erstarren den Kohlenstoff meist chemisch und es wird wie beim Eisen weniger Graphit ausgeschieden, als beim langsamen Erstarren. 1·4% Kohlenstoff scheint das Maximum des durch Nickel aufnehmbaren Kohlenstoffs zu sein.

Ulrich Sachse.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Waaren aus Aluminium, Nickel; feinen Waaren aus Alfénide etc.	2 185	28 443	2 263	22 056

X. Mangan.

Vorkommen. Das bedeutendste Vorkommen in dem Manganerzlager bei Cevljanović in Bosnien bildet nach Götting (Bg. u. H. Z. **45**, 345) der Psilomelan. Minderhaltige Erze sind die sogenannten Schwarzerze, das sind Wad-ähnlische, poröse, leichtabfärbende Varietäten, welche im Hangenden der besseren Erzqualitäten oft in kolossalen Mengen entwickelt sind und nicht zum Abbau gelangen, da sie sich im Aufbereitungsprocess nicht anreichern lassen. Dann kommt noch ein Kieselmangan vor. Häufig treten kleine Pyrolusit-Schnüre in allen Manganerzvarietäten auf. Die hochhaltigere Waare mit ca. 48 Proc. Mangan wird in England, Frankreich und Oestreich auf Ferromangan verarbeitet.

Neuere Vorkommen von Manganerzen, wie das zu Heckholzhausen bei Weilburg in Nassau, das von Salerno in der Nähe der Küste, das von Waynesburg in Virginia, das von Coquimbo in Chile und das von russisch Transkaukasien, sowie die Ausbeute der im Betriebe befindlichen Förderungen machen es wahrscheinlich, dass Manganerze demnächst auf dem Markte eine sehr billige Waare werden dürften (Bg. u. H. Z. **46**, 7).

Analytisches. Meinecke (Rep. anl. Ch. **7**, 54 u. 67) hat die von Volhard angegebene Methode der Fällung des Mangans durch Quecksilberoxyd und Brom

aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung untersucht. Sind die angewandten Reagentien eisenhaltig, so ist dem Mangansuperoxyd stets etwas Eisenoxyd beigemengt, welches sich selbst durch starke Salpetersäure nicht, ohne das Superoxyd zu zersetzen, entziehen lässt. Bei Gegenwart von Zinksalzen enthält der Niederschlag auch etwas Zinkoxyd, dessen Menge jedoch durch Auskochen mit Salpetersäure stark vermindert werden kann. Das gefällte Mangansuperoxyd erhält man frei von Oxydul, und es lässt sich daher der Mangangehalt durch Titration mit Oxalsäure ermitteln. Will man das Mangan gewichtsanalytisch bestimmen, so führt man das Superoxyd in Oxyduloxyd über. Bei Anwendung dieser Methode zur Analyse von Eisen ist es jedoch erforderlich, das gewogene Oxyduloxyd in Salzsäure zu lösen, mit Ammoniak schwach zu übersättigen, wenige Tropfen Schwefelammonium hinzuzufügen und dann mit Essigsäure anzusäuern. Es werden auf diese Weise geringe Mengen von Nickel- und Kobaltoxydul, sowie von Zinkoxyd in die entsprechenden Sulfide verwandelt, welche man durch Glühen in die Oxyde überführt. Das Gewicht derselben bringt man von dem des unreinen Manganoxyduloxyds in Abzug. Da dies Verfahren etwas umständlich ist, empfiehlt es sich, den Mangangehalt durch Titration zu ermitteln.

Nach Schöffel und Donath (Monatsh. Ch. **7**, 639) gehen selbst bei Gegenwart von Zinnoxyd beim Titriren von Manganoxydulsalzen mittelst Permanganats geringe Mengen Manganoxydul in den Mangansuperoxydniederschlag mit ein. S. und D. schlagen daher vor, die Mangansalzlösung zu heisser, überschüssiger Chamäleonlösung hinzuzufügen und den Ueberschuss an Permanganat mit Arsenigsäure zurückzumessen. Hierbei muss jedoch der anfängliche Ueberschuss von Zinkoxyd weggelassen werden und erst unmittelbar vor dem Zurücktitriren des Chamäleons mittelst Arsenigsäure etwas Zinkoxyd hinzugefügt werden. Bei Gegenwart von Eisensalzen muss jedoch der letztere Zusatz zu Anfang geschehen.

Legirungen. Kisterton (Engl. P. 4956/1886) will Mangan in Legirung mit einem weniger oxydabeln Metall, wie Aluminium, Wolfram, Nickel oder Zinn, als Ersatz für Nickel bei Herstellung von Neusilber u. dgl. gebrauchen. —

Salze. Zur Darstellung von schwefelsaurem Manganoxydal aus manganhaltigen Erzen mittelst schwefliger Säure werden nach Staaden (D. P. 39106) die Manganerzgraupen über einer Lage von Schwefelkies aufgeschichtet und zwar mit dem grössten Korn anfangend, worauf der so gebildete Meiler in Brand gesteckt wird. Die sich bildende schweflige Säure wird dann von den Manganerzen aufgesogen und diese verwandeln sich in schwefelsaures Manganoxydul. Ulrich Sachse.

XI. Antimon, Arsen, Quecksilber, Platin und Palladium.

Antimon, Vorkommen. Das Antimon kommt nach Haupt (Bg. u. H. Z. **45**, 313) in Toscana fast ausschliesslich als Antimonglanz, zuweilen aber metamorphisch in Antimonoxyd verwandelt vor. Es zeigt sich dicht, stralig und in Drusen auch krystallisirt; in Pereta kommen Antimonglanzkrystalle von ungewöhnlicher Länge und Ausbildung vor. In Montanto ist das Erz in conpactem Zustande in Blöcken bis zur Schwere von 33 Zollcentnern an der Oberfläche gefunden worden; meist aber liegt es, zwar in Häufigkeit, aber zerstreut im Quarz oder auch unmittelbar im Kalkstein, sowie nesterweise und in Adern. Hier und da ist die Antimonlagerstätte von Brauneisenstein überdeckt. Die Production an Antimon beträgt 29 580 Zollcentner und damit $^3/_8$ der Gesammtproduction Europas. — Nach Balling (Chem. Zt. 1886, No. 70) werden zu Bánya in einem graphitischen Schiefer brechende, geschwefelte und oxydische Erze aufbereitet, wobei Stückerze, Setzgraupen und Schliege erhalten werden. Erste beiden werden gesaigert, wobei Ant. crudum mit 69·5 Sb resultirt. Die Schliege werden geröstet und das Röstgut wird im Hochofen mit 20 Proc. Brennstoffaufwand verschmolzen. Zur Darstellung von Antimonoxyd in Muffeln unter Anwendung von Wasserdampf verwendet man die reichsten, 40 Proc. Antimon enthaltenden Schliege. Das verflüchtigte Antimonoxyd passirt mehrere hinter einander liegende, Säcke bildende Condensatoren von Blech mit Schieber am Boden, dann Flugstaubkammern.

Zur Trennung von Arsen und Antimon wird nach Carnot (C. r. **108**, 343) die salzsaure Lösnng mit Oxalsäure (oder wenn kein Zinn vorhanden, mit Weinsäure) und Wasser, darnach mit Thiosulfat in einer dem Antimon entsprechenden Menge, ferner mit schwefliger Säure oder Alkalibisulfit versetzt und gekocht. Wenn die Lösung klar geworden ist und mit Salzsäure oder Thiosulfat nur noch eine weissliche Trübung giebt, so enthält die Fällung alles Antimonoxydchlorid und das Filtrat (A) die Arsenigsäure; letztere wird nach Austreibung der Schwefligsäure mittelst Schwefelwasserstoff gefällt. Ist in A neben Zinn wenig Arsen enthalten, so kann man letzteres ausfällen, indem man durch die siedende Flüssigkeit einige Augenblicke Schwefelwasserstoff leitet; die Fällung wird durch Erhitzen mit Salzsäure von Spuren Schwefelzinn befreit.

Arsen. Arseniksäure findet in Amerika zur Zeit eine ausgiebige Verwendung in der Landwirtschaft zur Vertilgung von schädlichen Insecten, namentlich auch von Heuschrecken, und soll in Folge dessen der Preis des Arseniks in San Franzisko um das Vierfache gestiegen sein (Bg. u H. Z. **45**, 265).

Quecksilber, Analytisches. Zur elektrolytischen Bestimmung des Quecksilbers wird nach DE LA ESCOSURA die 0·5 g schwere Erzprobe mit 20 cbcm Wasser und 10—15 cbcm Salzsäure zum Sieden erhitzt, dann 0·5—1 g chlorsaures Kalium allmälig zugegeben, noch 50 cbcm Wasser und bis zur völligen Austreibung des Chlores gekocht. Nun setzt man 20—30 cbcm einer Lösung von schwefligsaurem Ammonium hinzu und kocht, lässt das gefällte Selen und Tellur absetzen, bringt das Filtrat auf 200 cbcm, stellt ein Goldblech als Kathode, Platin als Anode ein und leitet den Strom von zwei BUNSEN'schen Elementen hindurch, so dass das Quecksilber auf die Goldplatte niedergeschlagen wird. — Oder man übergiesst in einer als Anode dienenden Platinschale das gepulverte Erz mit 90 cbcm Wasser, 10 cbcm Salzsäure und 20 cbcm Ammoniumsulfitlösung und taucht eine Goldplatte als Kathode ein. Diese Proben sind auf den Quecksilbergruben zu Almaden in Spanien gebräuchlich (Bg. u. H. Z. **45**, 329).

Platin. Docimastische Platinproben. Nach D'ARCET's Verfahren wird zur Trennung von Platin und Silber die Legirung mit der nöthigen Bleimenge unter Zusatz von so viel Silber oder Platin, dass sie in dem erfolgenden Metallkorn in dem Verhältniss von 2:1 stehen, auf der Kapelle abgetrieben, das Korn ausgeplattet, das Blech zu einer Spirale aufgewickelt und in concentrirter Schwefelsäure gekocht, wobei sich das Silber auflöst, dann das zurückbleibende Platin ausgewaschen, getrocknet und gewogen. VAN RIEMSDIJK (Bg. u. H. Z. **45**, 213) schlägt an Stelle dessen vor, das Korn (500 mg) ohne dasselbe zu einer Spirale auszuwalzen, was ohnedies sehr schwierig, wenn überhaupt möglich ist, nur einmal mit 10—15 cm Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde lang zu kochen, wobei das etwa gelöste Platin durch den geringen Silberrückhalt im Platin völlig ausgeglichen wird, welcher immer vorhanden ist, wenn der Gehalt an Platin 0·1 vom Gewichte der Legirung überschreitet. Zur Bestimmung dieses Silberrückstandes löst man das Platin in Königswasser, verdampft, nimmt mit Wasser auf, zieht aus dem noch platinhaltigen Chlorsilber letzteres durch warmes Ammoniak aus und fällt dann wieder durch Salpetersäure.

Palladium. Nach ROSENBLADT (Z. anl. Ch. **26**, 15) lässt sich Palladium und Quecksilber hinreichend genau von Blei, Kupfer und Wismuth, dagegen nicht von Cadmium durch thiokohlensaure Kalilösung trennen. Die letztere wird erhalten durch Auflösen von 1 Teil Schwefel in 2 Teile Schwefelkohlenstoff; die mit 15 Teilen Kalilauge von 1,13 spec. Gewicht versetzte Flüssigkeit wird einige Tage digerirt und vom Rückstand abgegossen. —

Eine nicht magnetische und nicht oxydationsfähige Legirung, die hauptsächlich zur Fabrikation von Uhrenteilen Verwendung finden soll, wird nach D. P. 38445 von PAILLARD in Genf aus Palladium, Kupfer und Stahl oder Palladium, Kupfer und Nickel hergestellt. Zumischung kleiner Mengen von Rhodium, Gold, Silber und Platin soll die erforderlichen Eigenschaften erhöhen. ULRICH SACHSE.

Statistik.

1. Production an Erzen im Deutschen Reich im Jahre 1885.

Erz bezw. Metall	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
Quecksilbererze	—	—	—	—
Zinnerze	3	1	196·203	189 679
Im Jahre 1884	3	—	185·396	171 300
Kobalt-, Nickel- und Wismuterze	8	6	617·296	536 369
Im Jahre 1884	9	6	476·095	531 588
Antimonerze	2	—	5·220	1 572
Im Jahre 1884	3	—	25·196	4 546
Arsenikerze	5	4	1 824·076	115 984
Im Jahre 1884	4	2	1 240·325	81 726
Manganerze				
I. Preussen				
Prov. Hessen-Nassau	19	5	12 272·875	298 167
Uebriges Preussen	4	2	2 423·605	40 593
Zusammen Königreich Preussen	23	7	14 696·480	338 760
II. Uebrige Deutsche Staaten	44	1	1 931·342	80 270
Zusammen Deutsches Reich	67	8	16 627·822	419 030
Im Jahre 1884	58	14	9 672·782	267 984
Uran- und Wolframerze	1	2	30·722	39 509
Im Jahre 1884	1	2	42·665	40 335

2. Hüttenproduction im Deutschen Reich im Jahre 1885.

Quecksilber (reines)	—	—	—	—
Im Jahre 1884 Quecksilber (reines) und Uranpräparate	1	1	Kilogramm 1 304·750	31 090
Nickel und nickelhaltige Nebenproducte, Blaufarbwerkproducte, Wismut (Metall) und Uranpräparate	6	4	Tonnen zu 1000 kg 567·155	3 212 140
Im Jahre 1884 ohne Uranpräparate	4	4	529·090	3 034 542
Kadmium (Kaufwaare)	—	10	Kilogramm 3 267·000	25 575
Im Jahre 1884	—	8	2 768·000	23 070
Zinn (Handelswaare)	4	1	Tonnen zu 1000 kg 107·262[1]	194 725
Im Jahre 1884	3	—	95·583	160 153
Zinnsalz (Chlorzinn)	1	2	131·138	223 452
Im Jahre 1884	1	1	76·750	155 000
Antimon und Mangan (Antimonmetall, Antimon-, Zinn- und Bleilegirungen, Mangankupfer und Manganbronze)	2	1	155·703	105 531
Im Jahre 1884	2	1	153·590	113 150
Arsenikalien	3	3	1 823·643	466 109
Im Jahre 1884	3	3	1 600·604	469 554

[1]) Darunter 2·524 t Phosphorzinn im Werte von 7 575 ℳ

XII. Chlor, Brom, Jod.

Lunge hat ein Verfahren zur Wertbestimmung des Chlorkalks durch Wasserstoffsuperoxyd angegeben. Unterchlorigsaure Salze geben, mit H^2O^2 gemischt, ihren activen Wasserstoff ab, ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, so dass man die doppelte Menge Sauerstoff von derjenigen erhält, welche die nicht im Ueberschusse befindliche der beiden Substanzen als activen Sauerstoff enthielt. Die Bestimmung kann in dem mit Zersetzungsfläschchen ausgerüsteten Nitrometer ausgeführt werden. Von einer gewöhnlichen (trüben) Lösung von 10 g Chlorkalk in 290 cbcm Wasser nimmt man 5 cbcm = 0 2 g Chlorkalk und lässt dies in den äusseren Raum des Zersetzungsfläschchens fliessen. In das innere Röhrchen desselben kommen 2 g der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung, jedenfalls ein Ueberschuss an H^2O^2. Man steckt das Fläschchen auf den Kautschukpfropf und bringt durch Drehen des Hahns dasselbe mit dem Messrohr in Verbindung, nachdem das Quecksilber auf 0° eingestellt worden ist. Man lässt durch Neigen des Fläschchens die Flüssigkeiten sich mischen, schüttelt, stellt das Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch und liest das Gasvolumen ab. Der entwickelte Sauerstoff ist das directe Maass für das active Chlor des Bleichkalks. Bei Verwendung von 0·2 g Chlorkalk entspricht 1 cbcm, auf 0° und 760 mm berechnet, = 5 franz. Grad (Liter Chlorgas, die von 1 kg Chlorkalk entwickelt werden) oder 1·632 Gewichtsproc. Chlor. Wenn man 7·917 g Chlorkalk auf 250 cbcm auflöst und 5 cbcm Lösung verwendet, so entspricht 1 cbcm = 2 Proc. Chlor. (Ber. **19**, 869).

J. Pattinson hat die Abnahme des Chlorkalks an wirksamem Chlor bestimmt und gefunden, dass Chlorkalk bei Temperaturen nicht über 16·7° (62°F), wenn er in Fässern aufbewahrt wird, in einem Jahre 3 bis 4 Proc., wenn er in geschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, 1·8 bis 2·4 Proc. wirksames Chlor verliert (Journ. chem. soc. 1886, 587).

Reinh. Weiss in Charlottenburg stellt bleichend wirkende Thonerdeverbindungen sowol in Form einer Lösung als auch in festem Zustande her (D. P. 38048). Im ersten Falle wird Chlor in eine zweckmässig verdünnte Lösung von Natriumaluminat oder in Wasser, in welchem Calciumaluminat oder Magnesiumaluminat oder beides zugleich suspendirt ist, eingeleitet. Im zweiten Falle lässt man das Chlor auf die festen Aluminate einwirken, wobei man die bleichende Verbindung in einer festen, dem Chlorkalk ähnlichen Form erhält.

Die Umsetzungen scheinen nach folgenden Gleichungen stattzufinden:

1. $3[Al^2(OH)^6.6\,NaOH] + 30\,Cl = 2[Al^2(O\,Cl)^3(OH)^3.9\,NaO\,Cl] + Al^2Cl^6 + 9\,NaCl + 15\,H^2O.$

2. $3[Al^2(OH)^6.3\,Ca(OH^2] + 24\,Cl = 2[Al^2(O\,Cl)^3(OH)^3.3\,CaO\,Cl\,OH] + Al^2Cl^6 + 3\,CaCl^2 + 12\,H^2O.$

Die Thonerdeverbindungen wirken angeblich infolge Abgabe von ozoni-

sirtem Sauerstoff ausserordentlich schnell bleichend. Gespinnste, Gewebe, Papiermasse u. s. w. werden damit in wenigen Tagen, ohne Auslegen, völlig weiss gebleicht, wobei die bei Anwendung von Chlorkalk den Chlorbädern folgenden Säurebäder wegfallen. Die bleichenden Thonerdeverbindungen sollen auch die Faser weit weniger angreifen, als es von Chlorkalk geschieht.

Gorgeu hat die Einwirkung von Luft und Kieselsäure oder Kaolin auf die Alkalikaloide untersucht (C. r. **102**, 1164), wesentlich von geologischem Standpunkt aus. Allein auch für die Technik haben sich einige bemerkenswerte Resultate ergeben. Beim Erhitzen eines Gemenges von Thon und Chlornatrium oder Chlorkalium auf Rotglut entwickelt sich Salzsäure. Setzt man das Erhitzen fort und leitet gleichzeitig Wasserdampf über die Masse, so wird ein grösserer Teil des Chlorids zersetzt. Die Menge desselben hängt hauptsächlich von dem Gehalt des Thons an Thonerde ab. Bromide entwickeln unter denselben Bedingungen Bromwasserstoff, Jodide aber nur Jod. Wenn man entwässerten Thon anwendet und in trockner Luft glüht, so wird reichlich Chlor, bezw. Brom oder Jod entwickelt. Zur Darstellung der Salzsäure ist das beste Verhältnis: auf 100 Tle. Thon, der wasserfrei 35 Proc. Al^2O^3 enthält, 22 Tle. Kochsalz. Wenn bei Kirschrotglut $^3/_4$ Stunden lang Wasserdampf durch diese Masse zieht, so sind 97 Proc. des Kochsalzes zersetzt. Zur Fabrikation des Chlors muss der Thon vorher geglüht werden; derselbe soll noch 1 Proc. Wasser enthalten. Die Mischung muss dann 2 Stunden lang auf Hellkirschrotglut erhitzt werden. Bei Ueberleiten von trockener Luft erhält man dann aus einer Mischung von 21 Tln. Kochsalz und 79 Tln. Thon von 35 Proc. Al^2O^3-Gehalt so viel Chlor, dass auf 100 g Salz 25 bis 30 g kommen, während 61 g Chlor darin enthalten sind. Apparate aus Eisen müssen emaillirt sein. Die Darstellung von Jod mit Hülfe von Kaolin geht schon bei dunkler Rotglut und unter Anwendung gewöhnlicher feuchter Luft von statten. Einstündiges Erhitzen genügt, um auf 1 Tl. Kaolin 1 Tl. Jodkalium zu zersetzen.

Um Chlor aus Chlorkalk in dem bekannten Kipp'schen Apparat herzustellen, empfiehlt Cl. Winkler trockenen Chlorkalk mit $^1/_4$ seines Gewichtes an gebranntem Kalk zu vermischen, die mit Wasser angemachte Masse in Würfel zu formen und mit diesen einen Kipp'schen Apparat zu füllen, der mit Salzsäure beschickt wird. (Ber. **20**, 184).

J. S. Stas empfiehlt das zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure mittelst Brom und Wassers und roten Phosphors zu verwendende Brom dadurch von jeder Spur von Chlor und Jod zu befreien, dass man es in Bromkalium löst und nach Zusatz von Zinkoxyd destillirt. Das Chlor geht in Chlorkalium über, das Jod wird vom Zinkoxyd zurückgehalten (Z. anal. Ch. **29**, 213).

Vitali gewinnt das Jod aus dem Varech mit Hülfe von Kaliumbichromat. Die Seepflanzen werden, um dem Verlust von Jod beim Veraschen vorzubeugen, mit Kaliumcarbonatlösung digerirt und dann getrocknet und verbrannt. Die aus der Asche gewonnene Lauge wird mit Schwefelsäure

neutralisirt und, nachdem das Kaliumsulfat auskrystallisirt ist, zur Trockne verdampft. Der Salzrückstand wird dann mit einem Ueberschuss von Kaliumbichromat erhitzt und liefert nahezu reines Jod. Aus dem Rückstand wird wieder Chromat gewonnen (Pharm. Z. 1887, 128; Chem. Ind. 1887, 101).

Phillips in Alleghany City, Penn. will Jod und Brom aus Salzwassermutterlaugen durch Oele oder Kohlenwasserstoff absorbiren, dann der Lösung das Halogen durch Erhitzen derselben mit Alkali unter Druck entziehen und dasselbe aus der alkalischen Lösung in bekannter Weise abscheiden (Ver-St. P. 356291).

Nach Wanklyn rührt die braune Farbe des Mineral-Wassers von Woodhall Spa bei Lincoln von freiem Jod her (Cem. News **54**, 300).

XIII. Schwefel, Schwefelsäure und andere Schwefelverbindungen.

Ad. Vogt in Aschersleben gewinnt Schwefel und kaustische Magnesia aus Schwefelwasserstoff und Magnesiumsulfat oder anderen Magnesiumsalzen. (D. P. 35668). Wenn Schwefelwasserstoff durch eine glühende mit calcinirtem Magnesiumsulfat gefüllte Retorte geleitet wird, so entweicht Schwefel- und Wasserdampf, und Magnesia bleibt zurück.

$$MgSO^4 + 3H^2S = MgO + 4S + 3H^2O.$$

Die Dämpfe werden durch eine schwach geheizte Retorte geleitet, wo der Schwefel condensirt wird, aber nicht erstarrt, so dass er unten abfliessen und in Formen gegossen werden kann.

Doppelsalze oder Gemische, welche Magnesiumsulfat enthalten und bei der für die Reaction erforderlichen Temperatur schmelzen, werden mit feuerbeständigen Stoffen, Silicaten, Magnesia u. dgl. vermischt.

Das Patent ist abhängig vom P. 30746 der österreichischen Sodafabrik in Hruschau.[1]) Nach letzterem wird Schwefelwasserstoff durch ein erhitztes „Alkali- und Erdalkalisulfat", z. B. $CaSO^4$, geleitet, wobei Schwefel und Wasser entweichen, während das Sulfat zu Sulfid reducirt wird. Das vorliegende Verfahren benutzt ausschliesslich das Sulfat des Magnesiums, dessen Sulfid bekanntlich nicht existenzfähig ist.

E. W. Parnell und J. Simpson in Liverpool lassen zur Gewinnung von Schwefel, um den Verlust an Schwefel, welcher bei der Reaction zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff durch Bildung von Pentathionsäure entsteht, zu vermeiden, die Reaction in Gegenwart von Schwefelsäure von 15 bis 20° Tw. stattfinden. Dadurch wird der grösste Teil Schwefel aus beiden Gasen als solcher abgeschieden und kann durch Absetzenlassen gewonnen werden, während Thionsäuren in der Schwefelsäure sich ansammeln. Die

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 60.

letztere wird von Zeit zu Zeit zum Sieden erhitzt, bis die Dichtigkeit derselben 15 bis 20° Tw. zeigt. Dabei werden die Thionsäuren zersetzt in Schwefel, Schwefelsäure und schweflige Säure, welch' letztere wieder zur Zersetzung neuer Mengen Schwefelwasserstoffs verwendet wird. Als geeigneter Apparat wird ein mit Flintstein gefüllter Bleiturm empfohlen, in welchem Vitriolöl herabrieselt, während schweflige Säure und Schwefelwasserstoff unten in den Turm eintreten und der Schwefelsäure entgegen aufsteigen. (Engl. P. 14364 v. 24. Oct. 1885).

Weeren in Charlottenburg hat einen Apparat zur Gewinnung von Schwefel und Silicaten aus Sulfaten und kieselsäurehaltigen Körpern angegeben. (D. P. 38014 Fig. 26 und 27.)

Derselbe besteht aus zwei Teilen: einem Schachtofen, welcher zur Umwandlung des Sulfats in ein Silicat dient, und einem zweiten Schacht, welcher mit glühendem Coks gefüllt ist, und in welchem die im ersten Schacht frei werdende Schwefelsäure bezw. schweflige Säure zu Schwefel reducirt wird. Die Sulfate werden, mit Kieselsäure gemischt, durch den Chargirapparat *a* mit der nötigen Menge Schmelzcoks eingetragen. Der durch die

Fig. 26.

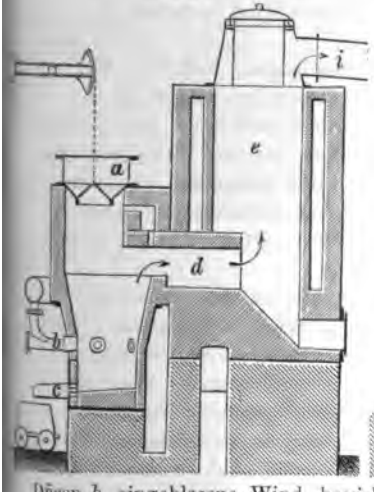
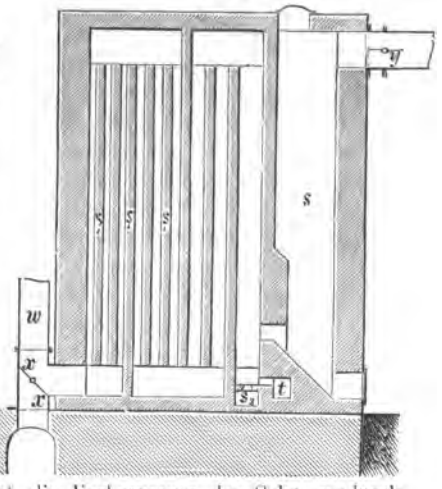


Fig. 27.



Düsen *b* eingeblasene Wind bewirkt die Verbrennung des Coks, wodurch die Schmelzung bezw. Zersetzung des Sulfats durch Kieselsäure vorgenommen wird. Das entstandene flüssige Silicat sammelt sich auf der Sohle des Ofens an und verlässt ihn durch Ablauf *c*. Die frei werdende Schwefelsäure zerfällt bei der hohen Temperatur in schweflige Säure und Sauerstoff. Letzterer unterstützt die Verbrennung, während erstere durch *d* in den zweiten Schacht *e* tritt, in welchem durch glühende Coks die Reduction der schwefligen Säure erfolgt. Die Gase verlassen den Apparat durch *i* und werden nach Condensationskammern geführt, in denen der Schwefel niedergeschlagen wird.

Bei diesem Verfahren ist es nicht gut, die Reduction der Gase völlig zu Ende zu führen; sie müssen vielmehr noch geringe Mengen von schwefliger Säure enthalten. Wird die Reduction zu früh beendet, so bildet sich Kohlenoxydsulfid (COS), wodurch Verluste eintreten; dies findet nicht statt, wenn gleichzeitig eine geringe Menge von schwefliger Säure vorhanden ist. Um nun diesen Teil der schwefligen Säure ebenfalls nutzbar zu machen, dient der in Fig. 26 dargestellte Apparat. Derselbe besteht aus einem System von aus feuerfestem Material hergestellten Canälen s^1, an welche sich ein mit verkohltem Brennstoff gefüllter Schacht s anschliesst. Passend angebrachte Umsteuervorrichtungen x und y gestatten es, zunächst durch entweder in s erzeugte oder von aussen durch s_3 und t zugeführte Generatorgase die Canäle s_1 stark zu heizen und sodann, nach erfolgter Umsteuerung, die schweflige Säure enthaltenden Gase, welche durch w eingeführt werden, in diesen Canälen s_1 auf die zu ihrer Reduction nötige Temperatur zu bringen, damit dieselben in dem mit Brennstoff gefüllten Schacht s reducirt werden können.

Die reichen Schwefelerze Toscanas, die, obgleich sie sich denjenigen Siciliens an die Seite stellen können, augenblicklich nicht ausgebeutet werden, sowie die dort vorkommenden Antimonerzlager beschreibt Haupt in Bg. u. H. Z. 1886, S. 333. (Vgl. S. 99).

Um den Schwefel in Sulfiden zu bestimmen, behandelt Weil die Probe mit Zink und Salzsäure, leitet den Schwefelwasserstoff in ein bestimmtes Quantum Fehling'sche Lösung und bestimmt in der vom gefällten Kupfersulfid filtrirten und angesäuerten Lösung das noch darin enthaltene Kupfer mittelst titrirter Zinnchlorürlösung. Die gefundene Kupfermenge, multiplicirt mit 0·30393, giebt die in der Substanz enthaltene Menge Schwefel. (C. r. **102**, 1487.) Nach Friedheim (Ber. **20**, 59) liefert die Methode keine bemerkbaren Resultate.

U. Cummings in New York. Neuerungen in der Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. 7355 v. 1. Juni 1886.) Es wird das (wolbekannte, schon im Jahre 1858 von Kuenzi vorgeschlagene) Verfahren beschrieben, Gips mit einem Silicat zu zersetzen. Eine innige Mischung von Gips und Thon wird mit wenig Wasser in Blöcke geformt. Die Masse wird in einem geeigneten Ofen geglüt. Es bildet sich ein Kalk-Thonerde-Silicat, welches als hydraulischer Cement verwertet werden soll, während Dämpfe von Schwefelsäure, schwefliger Säure und Sauerstoff entweichen und in gewöhnlicher Weise in Schwefelsäure umgewandelt werden. (Vgl. oben Weeren).

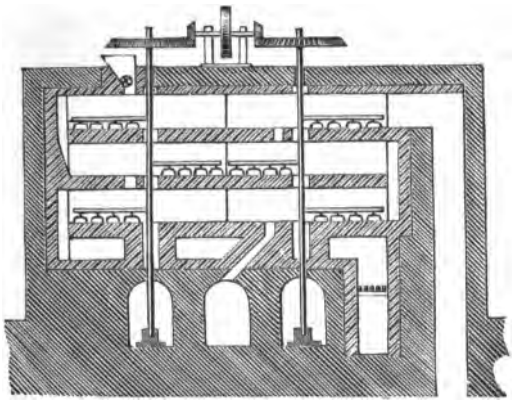
Nach John und James Addie in Langloan wird schweflige Säure aus Pyriten oder andern Metallsulfiden durch Einwirkung von Kieselsäure und einem Luftstrom entwickelt. Ein kleiner Hoch- oder Cupolofen wird auf Weissglut gebracht und mit einer Mischung von Pyriten und Sandstein oder kieseligem Kalkstein oder anderen schlackeerzeugenden Materialien beschickt. Unten wird in den Ofen durch Düsen ein heisser Luftstrom geblasen. Die Mischung schmilzt, und der Schwefel wird frei, die mit der

Kieselsäure gebildete Eisenschlacke wird von Zeit zu Zeit unten abgestochen. Der obere Teil des Ofens ist durch den Chargirapparat abgeschlossen. Seitlich geht eine weite Rohrleitung ab, in die zur völligen Verbrennung des Schwefels heisse oder kalte Luft geleitet wird. Die Rohrleitung hat an einem abwärts gerichteten Zweige einen Wasserverschluss, der als Sicherheitsventil bei übermässigem Druck der Gase dient. (Engl. P. 180 v. 5. Jan. 1886.)

R. Oxland in Plymouth und Ch. Oxland in Sydenham haben einen Apparat zum Brennen oder Calciniren von schwefel- oder arsenhaltigen Erzen für die Fabrikation von Schwefelsäure oder Arsenik angegeben. (Engl. P. 7285 vom 15. Juni 1885). Bei dieser Abänderung von Oxland's und Hocking's Calcinirofen (Engl. P. 2950/1868) ist die Einrichtung getroffen, dass die Röstgase, ohne mit Verbrennungsgasen der Wärmequelle gemischt zu sein, in die Condensationsräume treten. Am unteren Ende des rotirenden Calcinircylinders ist eine Verlängerung aus Gusseisen, welche von einem darunter befindlichen Rost und umgebenden Heizröhren aus erhitzt wird. Die zum Rösten der Erze notwendige Luft wird durch einen Regulator in der Endplatte der Verlängerung zugelassen. Letztere enthält noch eine Thür zur Entfernung des abgerösteten Materials.

Ueber das Verfahren von Herberts, Kiesabbrände möglichst frei von Zink und Schwefel und somit zur Verhüttung auf Eisen geeignet zu machen, s. S. 22. Das ebenda erwähnte Verfahren von Riemann, zinkhaltige Kieselbrände mit wasserfreiem und neutralem Ferrisulfat zu behandeln, welches durch Behandlung von Kiesabbränden mit Schwefelsäure in der Wärme, längeres Einwirkenlassen der Säure auf das Eisenoxyd in Haufenform und Erhitzung der Masse bis zur schwachen Rotglut hergestellt wird, soll sich gut bewähren. Durch diese Behandlung soll nahezu sämtliches Zink in wasserlösliche Verbindungen übergeführt werden.

Fig. 28.



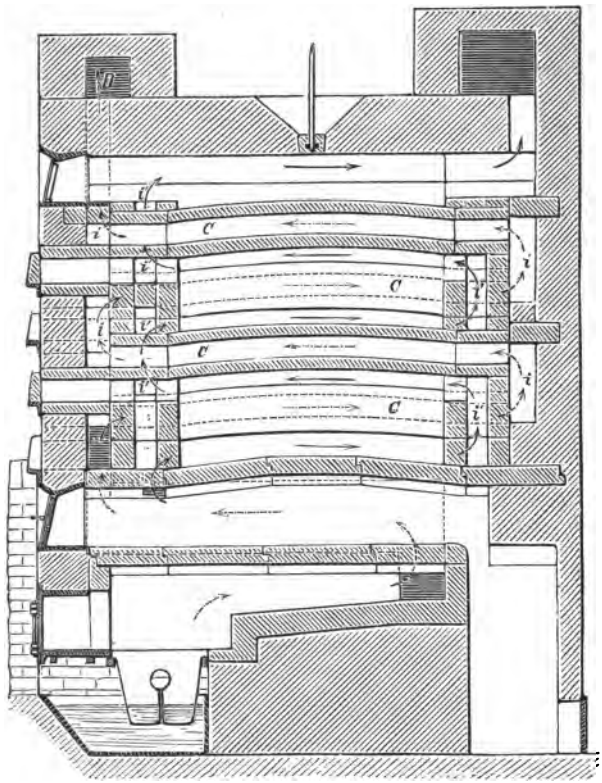
Die Gesellschaft Vieille-Montagne in Chênée bei Lüttich hat ihren Röstofen[1]) insofern verbessert, als das Rührеisen zum Transport des Materials durch zwei oder mehr Systeme solcher Rührеisen ersetzt wird, welche derartig neben einander angeordnet sind, dass das Material von den Rührеisen des linksseitigen Systems denen des rechtsseitigen zugeführt

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 57.

wird, und umgekehrt, worauf es auf einen anderen Herd gelangt. (D. P. 36609).

Michel Perret in Paris macht seinen Freifallofen für staubförmiges Brennmaterial dadurch zum Rösten von Blenden unter Zuführung von Wärme, aber ohne ein Vermischen der Heizluft mit Röstgutgasen, tauglich, dass zwei getrennte Canalführungen angeordnet sind, von denen die eine durch die hohlen Träger *C* in Verbindung mit den Canälen *i* an den Stirnenden, die andere durch die horizontalen natürlichen Canäle in der fallenden Masse in Verbindung mit den Canälen *i*, an den Stirnenden gebildet wird. (D. P. 36604 und 37482).

Fig. 29.



Ein Apparat zur Condensirung von Hüttenrauch und zur Abscheidung schädlicher Gase sowie zu Ventilationszwecken von Wassermann in Kalk bei Köln besteht aus einem geschlitzten, nach dem Princip des Segner'schen Wasserrades bewegten Rohre, welchem unter Druck flache Wasserstralen entströmen. Diese saugen die Rauchgase an und treiben dieselben durch verticale feine Drahtgewebe weiter. (D. P. 35104).

Nickols und Herreshoff in Brooklyn haben bemerkt, dass die Ziegelsteine, mit denen ihr Gloverturm ausgesetzt ist, besonders in den unteren Schichten stark von den heissen Gasen und der heissen Säure angegriffen

werden und schlagen nun vor, die Bleiwand des Turmes im Innern mit Quarz anzukleiden und den unteren Teil der Füllung ganz aus Quarz herzustellen. Da Quarz nicht gut in geeignete Blöcke zerschnitten werden kann, so wird das Material fein gemalen und dicht an die Bleiwand gedrückt. Die Quarzblöcke, welche das tragende Gewölbe und die eigentliche Füllung bilden, werden so angeordnet, dass sie stark gegen die Quarzpulverauskleidung drücken. Grössere leere Räume werden mit kleineren Quarzstücken ausgefüllt. (Engl. P. 1861 v. 9. Febr. 1886).

Hänisch und Schroeder in Neumühl-Hamborn a. Rh. haben ein Verfahren und Apparat zur Abscheidung des Wasserdampfes aus seinem Gemisch mit schwefliger Säure angegeben (D. P. 36721). In einem mit Verteilungsstellern oder Coksstücken angefüllten Turme wird die beim Einspritzen von kaltem Wasser in das Gasgemisch erhaltene schweflige Säure-Lösung dem heissen Gasstrome weiter entgegengeführt und zwar so lange, bis die Lösung unter stetiger Abgabe der ursprünglich absorbirten schwefligen Säure nahe auf die Siedehitze erwärmt ist, so dass an dem unteren Ende des Turmes eine kochend heisse, an schwefliger Säure arme Flüssigkeit, am oberen Ende ein gekühlter, wesentlich von Dampf befreiter Strom schwefliger Säure resultirt.

H. Sprengel in London will den Abdampf von Dampfmaschinen in den Bleikammern in folgender Weise benutzen. Wenn die Maschine z. B. mit einem Druck von 30 Pfund auf den Quadratzoll auf einer Seite des Kolbens und Null Druck auf der andern arbeitet, so kann dieselbe Arbeit von der Maschine verrichtet werden, wenn der Dampfdruck auf der einen Seite des Kolbens 40 Pfund pro Quadratzoll, auf der andern Seite 10 Pfund beträgt. Der Dampfdruck von 10 Pfund ist mehr als hinreichend, um den Abdampf in die Bleikammern zu treiben. Es wird deshalb vorgeschlagen, den Druck im Dampfkessel um 10 Pfund pro Quadratzoll zu erhöhen, die Maschine mit diesem höheren Druck zu treiben, den Abdampf der Maschine unter einem Druck von 10 Pfund pro Quadratzoll in die Bleikammern treten zu lassen und, wenn ein Mangel an Dampf ersetzt werden soll, aus dem Kessel Dampf unter demselben Druck einzuführen. Zur Erreichung dieses Zwecks ist die Leitung für den Abdampf mit einem von dem Dampfkessel direct kommenden Rohr versehen, welches mit einem Reducirventil ausgestattet ist. (Engl. P. 10798 v. 24. Aug. 1886.)

Es sind mehrere Apparate zur Concentration von Schwefelsäure patentirt worden.

Bei dem Apparat des Internationalen Vacuum-Eismaschinen-Verein's in Berlin (D. P. No. 37353) circulirt die Heizflüssigkeit in der Bleirohrschlange *B*, Fig. 30, und von dort durch Eisen- oder Kupferrohre, welche durch directes Feuer erhitzt werden. Oder die Heizflüssigkeit befindet sich in dem unmittelbar auf den Heizofen *E* aufgesetzten Behälter *F*. In diesem Behälter ist der aus Hartblei bestehende Schwefelsäureconcentrator *G* so gelagert, dass derselbe ringsum von der Heizflüssigkeit umgeben wird. (Fig. 31 u. f. S.)

Die den Behälter *F* erhitzenden Verbrennungsgase entweichen durch mehrere in der Rohrplatte *P* eingenietete, oben offene Heizröhren *h* und weiter durch das Abzugsrohr *R* ins Freie. Diese Heizröhren gehen durch

Fig. 30.

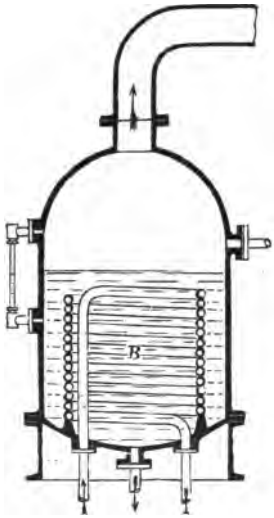
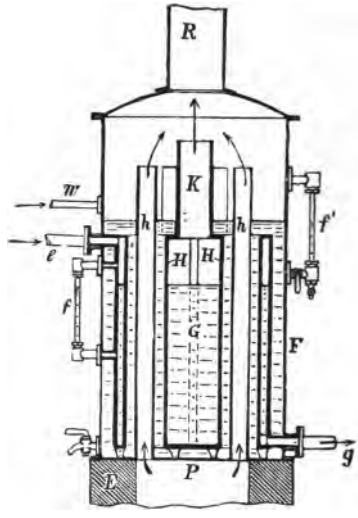


Fig. 31.

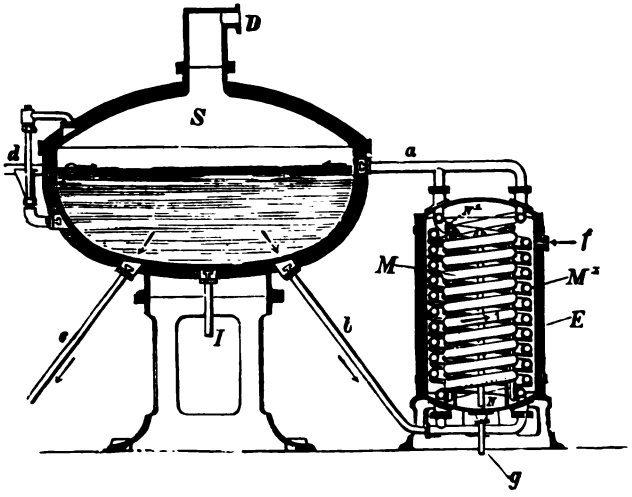


im Säurebehälter angebrachte, bedeutend weitere Hartbleiröhren *H*, innerhalb welcher die Heizflüssigkeit, die Heizröhren umspülend, sich befindet. Die Dämpfe aus dem Concentrator entweichen durch ein oben offenes Rohr *K* zunächst in den oberen Raum des Behälters *F* und strömen aus diesem zusammen mit den Feuergasen durch das Abzugsrohr *R* in die Atmosphäre. Die verdünnte Schwefelsäure wird durch das Rohr *e* zu- und unten durch das Rohr *g* concentrirt abgeführt. Durch zwei Wasserstandsgläser *f* und f_1 wird das Niveau der Schwefelsäure sowohl als das der Heizflüssigkeit angezeigt. Durch das Rohr *w* kann der Heizflüssigkeit Wasser zugeführt werden, wenn durch event. zu starke Heizung ein Teil der Heizflüssigkeit verdampft sein sollte.

Ein zweiter Apparat des Internationalen Vacuum-Eismaschinen-Verein's ist folgendermaassen beschaffen (D. P. No. 38015 Fig. 32 und 33). Die aus Hartblei hergestellte und mit Wärmeschutzmasse versehene Abdampfschale *S* steht durch Rohre *a* und *b* mit dem Säureerhitzer *E* und durch Rohr *d* mit einem Säurevorwärmer in Verbindung. Säureerhitzer und Säurevorwärmer sind aus Eisen oder Kupferblech hergestellte Dampfgefässe, in welche eine oder mehrere concentrisch zu einander liegende Bleirohrschlangen *M* M^1 auf eisernen Gestellen *N* N^1 eingesetzt sind. Der Kesseldampf tritt bei *f* ein, während bei *g* das Condensationswasser durch geeignete Vorrichtungen abgelassen wird. Die Säure tritt vorgewärmt durch Rohr *d* in die Schale *S* ein, wo ein Teil ihres Wassers verdampft, und sinkt als schwerere Säure

zu Boden, von wo sie durch Rohr *b* nach dem Erhitzer *E* und durch Rohr *a* wieder in die Abdampfschale *S* zurückgeführt wird. Das verdampfende Wasser wird durch den Dom *D* von einer Luftpumpe abgesaugt. Ist die Säure ge-

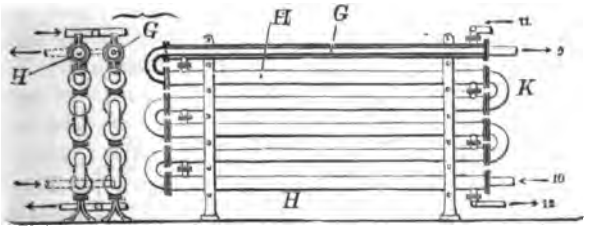
Fig. 32.



nügend concentrirt, so wird sie durch Rohr *I* abgelassen. Soll der Apparat continuirlich arbeiten, so lässt man die Säure durch den Vorwärmer und von dort durch Rohr *d* in die Schale *S* zu- und durch Rohr *e* abfliessen. Durch Hahnstellung wird Zu- und Abfluss der Säure so regulirt, dass das Niveau derselben im Abdampfer constant bleibt.

Fig. 33 stellt eine andere Construction des Säureerhitzers dar. Derselbe besteht aus einer oder mehreren flach gewundenen Bleirohrschlangen. Die geraden Bleirohre *G* sind in die etwas weiteren kupfernen oder eisernen Röhren *H* eingelagert. Im Zwischenraum beider Röhren circulirt der Dampf. Die geraden Röhren sind durch die Hartbleibogen *K* mit einander verbunden. In der Pfeilrichtung 10 tritt die zu erhitzende Säure ein, während sie bei 9 in die Abdampfschale gelangt. In der der Säure entgegengesetzten Strömung circulirt der Dampf in der Pfeilrichtung 11 und 12.

Fig. 33.



Emile Fontenille in Paris hat folgenden Apparat angegeben. (D.P. 37713). Die durch einen Ventilator zum Teil zunächst durch einen Erhitzer, zum Teil durch eine Rohrleitung direct durch Rohr *A* in den Verdampfapparat *B* eingeführte Luft zerstäubt die durch Rohr *C* auf den Siebboden *D* fliessende Flüssigkeit, wobei diese verdampft wird. Etwa mitgerissene Flüssigkeitsteilchen sammeln sich an den zu einander versetzt im Hute *F* angeordneten, perforirten Blechen *E*, von welchen dieselben wieder auf den Siebboden *D* zurücktropfen. Durch Rohr *G* wird die concentrirte Flüssigkeit nach Bedarf abgelassen. An Stelle des Siebbodens *D* kann auch eine Anzahl von fein durchlochten Röhren *H* (Fig. 35) angebracht werden, welche sich von der vom Ventilator kommenden Leitung hinter der Vereinigung der Rohre für heisse und kalte Luft abzweigen.

Fig. 34.

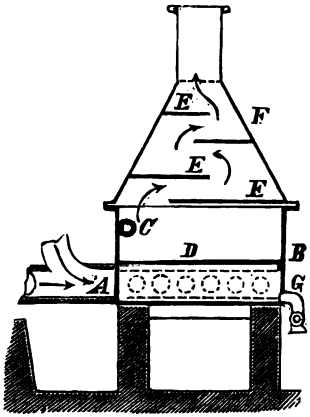


Fig. 35.

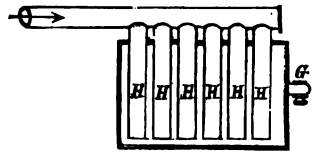
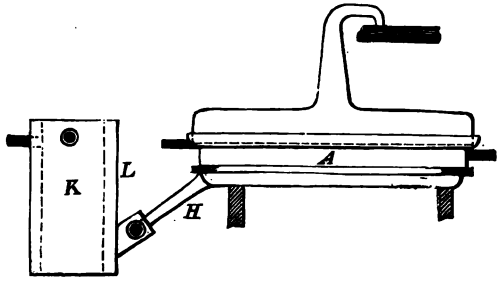
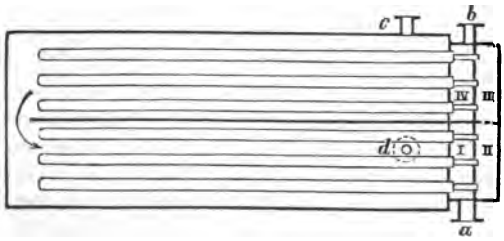


Fig. 36.



Bartsch in Bridgeport, Connecticut, V. St. A. bringt ein Ausgleichgefäss an Concentrationsgefässen für Schwefelsäure an. Das an der untersten Fläche des Concentrationskessels *A* angeordnete Abflussrohr *H* mündet in das Ausgleichgefäss *K* mit Kühlmantel *L* und Abflussrohr *J*, durch dessen Höhe der Stand der Schwefelsäure im Kessel *A* bestimmt wird. (D. P. 35347).

Fig. 37.



Bei dem Schwefelsäure-Verdampfapparat von Carl Kurtz in Köln tritt der Heizdampf durch den Stutzen *a* (Fig. 37) in die Bleirohrkammer *I* und aus dieser in die einmündenden Bleirohre, an deren hinteren Enden er in

die Einlagerohre eintritt, und gelangt dann, nach vorn zurückkehrend, in die Kammer *II*. Aus der Kammer *II* geht der Dampf in die Kammer *III* über, tritt aus dieser in die Einlagerohre der zweiten Gruppe und kehrt durch die Bleirohre dieser Gruppe nach vorn zurück und gelangt in die Kammer *IV*, welche durch den Stutzen *b* mit der Atmosphäre oder einem Condensationswasserabschluss in Verbindung steht. Die Schwefelsäure tritt durch den Stutzen *c* in den Kessel ein und bewegt sich in der Richtung des Pfeiles nach dem Ausgangsstutzen *d*. Die Schwefelsäure bewegt sich hiernach im Gegenstrom zur Dampfströmung. Die Einlagerohre stehen an dem offenen Ende des Bleirohres ein Stück vor und reichen mit dem anderen Ende nahe bis auf den geschlossenen Boden desselben (Fig. 38 u. 39). Das ursprünglich runde, eiserne Einlagerohr ist, soweit es im Bleirohr liegt, elliptisch zusammengedrückt, so dass der grössere Durchmesser der Ellipse gleich dem inneren Rohrdurchmesser ist. Es dient so dem Bleirohr als Träger und verhindert dessen Durchbiegung. Die Schwefelsäure wird in diesem Apparate bis auf 66° B. concentrirt (D. P. 38018).

Fig. 38.

Fig. 39.

Kupferschläger empfiehlt ein schon 1845 von ihm angegebenes Verfahren zur Reinigung von Schwefelsäure, welches darin besteht, in die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure schweflige Säure einzuleiten. Dadurch wird Arsensäure zu arseniger Säure, Salpetersäure zu salpetriger Säure, selenige Säure zu Selen reducirt. Dann wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, worauf nach einiger Zeit die Sulfide des Bleis und Arsens vollständig ausgeschieden sind. Die Säure wird dann aus einer Glasretorte destillirt in der Weise, dass der auf Sand ruhende Boden kalt bleibt. Die Retorte ist von einem ringförmigen Doppelrost umgeben. Der ringförmige Zwischenraum wird mit kaltem Coks belegt, welchen man dann mit glühenden Kohlen bedeckt. Das Feuer brennt langsam von oben nach unten und erhitzt nur die obere Schicht der Säure. Der obere Teil der Retorte wird von einem Blechdom umgeben und dadurch heiss gehalten, so dass Schwefelsäure sich hier nicht condensiren und zurückfliessen kann (Bull. soc.-ch. **44**, 353).

Kissling hat untersucht, welchen Einfluss ein Arsengehalt auf das Volumgewicht der 66grädigen Schwefelsäure ausübt. Von der aus zwei Fabriken stammenden Säure wurde mittelst des Pyknometers das Volumgewicht bestimmt, ferner der Gehalt an H^2SO^4 maassanalytisch mittelst Na-

tronlösung, die arsenige Säure, nach Reduction etwa vorhandener Arsensäure mit schwefliger Säure und Verjagen des Ueberschusses an letzteren, auf jodimetrischem Wege. K. erhielt folgende Zahlen.

Vol.-Gew. bei 15°	Gehalt an H^2SO^4 Proc.	Gehalt an As^2O^3 Proc	Vol.-Gew. bei 15°	Gehalt an H^2SO^4 Proc.	Gehalt an As^2O^3 Proc.
1,8377	—	0,137	1,8367	93,82	0,024
1,8387	—	0,137	1,8372	93,67	0,035
1,8393	92,87	0,192	1,8373	93,72	0,028
1,8409	93,28	0,258	1,8384	93,72	0,037
1,8412	94,25	0,219	1,8386	93,96	0,037
1,8413	93,60	0,254	1,8388	94,04	0,039
1,8414	93,93	0,231			
1,8415	93,77	0,231			

Die Zahlen sind ausnahmslos höher als die berechneten, wenn man dieser Berechnung die von Lunge und Naef[1]) für reine Schwefelsäure angenommenen Volumgewichtszahlen und für Arsenige Säure (As^2O^3) die Zahl 3·7 zu Grunde legt. Ausser dem Arsen müssen also noch andere Substanzen das Vol.-Gew. beeinflussen. In Bezug auf das Bleisulfat wird bemerkt, dass ein Gehalt von 0·04 Proc. $PbSO^4$ das Vol.-Gew. der Säure um fast 4 Stellen der vierten Decimale erhöht.

Messel (Journ. soc.-chem. Ind. 1885, S. 530) giebt folgende Tabelle der specifischen Gewichte für Anhydrid haltige Schwefelsäure:

Proc. Anhydrid	Specifisches Gewicht: Beobachtet bei 26,6°	Berechnet für 15,5°	Bemerkungen
8,3	1,842	1,852	Flüssig
30,0	1,930	1,940	
40,0	1,956	1,970	Krystallinische Salpeter ähnliche Masse
44,5	1,961	1,975	
46,2	1,963	1,977	
59,4	1,980	1,994	
60,8	1,992	2,006	Flüssig
65,0	1,992	2,006	
69,4	2,202	2,016	
72,8	1,984	1,988	Krystallinisch
80,0	1,959	1,973	
82,0	1,953	1,967	

Ein Verfahren zur Bereitung von rauchender Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt an SO^3 von Mik. Gerster ist im Chemiker-Kalender 1888 mitgeteilt. Die dort entwickelte Formel, nach welcher die Mischung auszuführen ist, lautet: $x = 22\,\frac{b-a}{100+0{\cdot}22\,a-c}$; d. h. um ein Oleum von a Proc. SO^3 Gehalt zu erhalten, muss man zu 100 Teilen des gegebenen Oleums von b Proc. SO^3 Gehalt x Teile einer gegebenen Schwefelsäure von c Proc. H^2SO^4 hinzufügen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 61.

Schulze-Berge in Brooklyn, V. St. A., will das überschüssige Schwefelsäure-Anhydrid vom Sulfuriren organischer Farbstoffe wiedergewinnen. (D. P. 35620). Das Gemenge von organ. Farbstoffen und rauchender Schwefelsäure wird in einem luftverdünnten Raum einer mässigen Erwärmung ausgesetzt, wodurch das Schwefelsäureanhydrid abdestillirt, welches condensirt wird. Der luftverdünnte Raum wird entweder auf gewöhnliche Weise mittelst Luftpumpe etc. oder aber dadurch erzeugt, dass man die Luft aus dem Destillationsapparat zunächst durch Kohlensäure verdrängt und dann durch Einspritzen von Aetzalkalilauge in einen mit dem Apparat communicirenden Raum die Kohlensäure zum grössten Teil absorbirt.

Edw. W. Parnell und J. Simpson in Liverpool haben folgende Verfahren zur Trennung des Schwefelwasserstoffs vom Stickstoff angegeben (D. P. 35622). Das Gemisch von Schwefelwasserstoff und Stickstoff wird in Absorptionstürmen in innige Berührung mit Einfach-Schwefelammoniumlösung gebracht. Der Schwefelwasserstoff wird von letzterem unter Bildung von Ammoniumsulfhydrat absorbirt. Aus der Lösung des letzteren wird reiner Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von Wärme oder Luftverdünnung unter Regenerirung von Einfach-Schwefelammoniumlösung ausgetrieben. Etwa mit dem entweichenden Stickstoff oder mit dem ausgetriebenen reinen Schwefelwasserstoff mitgerissenes Ammoniak wird durch innige Berührung mit einer sauren Lösung zurückgehalten.

J. Baptiste Regi und C. Folie-Desjardins in Toulouse haben ein Verfahren und einen Apparat zur Fabrikation von Schwefelkohlenstoff, Alkalichloriden und -Silicaten angegeben. (Engl. P. 14780 vom 2. Decbr. 1885, D. P. 36711). Alkalisulfate werden in einer gusseisernen Retorte auf Rotglut erhitzt und dann mit Chlorwasserstoff behandelt. Es entwickelt sich schweflige Säure, welche über glühende Kohle geleitet wird. Der dabei entstehende Schwefelkohlenstoff wird in einem Kühlapparat condensirt. Oder es wird ein Gemisch von Alkalisulfat mit Kieselsäure stark erhitzt und das dabei entwickelte Schwefligsäuregas über Kohlen geleitet. Der Rückstand ist in einem Falle Alkalichlorid, im anderen Alkalisilicat.

Statistik.

I. Im Jahre 1885 wurden im Deutschen Reich gewonnen:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
1. Schwefel (rein in Stangen, Blöcken und Blüten				
I. Preussen	2	8	3 177·715	382 940
II. Uebrige deutsche Staaten . . .	—	2	306·742	31 106
Zusammen Deutsches Reich . .	2	10	3 484·457	414 046
Im Jahre 1884	1	11	4 068·446	526 128

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
2. Schwefelkies.				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	4	6	6 549·000	70 115
„ Westfalen	5	1	103 696·000	812 455
Uebriges Preussen	1	8	5 201·948	52 227
Zusammen Königr. Preussen	10	15	115 446·948	934 797
II. Uebrige deutsche Staaten	—	5	764·630	23 844
Zusammen Deutsches Reich	10	20	116 211·578	958 641
Im Jahre 1884	10	21	150 129·534	1 301 241
Sonstige Vitriol- und Alaunerze	7	—	7 206·900	19 557
Im Jahre 1884	7	—	13 813·100	32 530
3. Schwefelsäure und rauchendes Vitriolöl.				
a) Englische.				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	7	—	33 621·671	1 732 404
„ Sachsen	5	1	38 029·498	1 486 986
„ Schleswig-Holstein	3	—	4 783·115	234 349
„ Hannover	6	3	17 354·097	542 187
„ Westfalen	7	4	37 091·326	1 156 098
„ Hessen-Nassau	2	—	32 708·801	1 635 440
„ Rheinland	9	2	53 504·941	1 957 117
Uebriges Preussen	6	—	23 202·748	1 022 866
Zusammen Königr. Preussen	45	10	240 296·197	9 767 447
II. Bayern	2	2	7 784·637	349 746
III. Sachsen	—	2	14 682·883	543 004
IV. Hessen	2	—	19 240·000	475 440
V. Braunschweig	1	1	13 163·498	514 882
VI. Hamburg	4	—	15 732·776	818 396
VII. Uebrige deutsche Staaten	3	—	23 775·990	730 818
Zusammen Deutsches Reich	57	15	334 675·981	13 199 733
Im Jahre 1884[1])	60	12	345 138·606	14 787 204
b) Rauchendes Vitriolöl.				
Deutsches Reich	3	—	8 618·530	268 470
4. Vitriole.				
a) Eisenvitriol.				
I. Preussen.	2	14	4 759·831	185 122
II. Uebrige deutsche Staaten	3	6	1 676·314	75 683
Zusammen Deutsches Reich	5	20	6 436·145	260 805
Im Jahre 1884	4	21	6 683·824	274 908
b) Kupfervitriol.				
I. Preussen	1	3	1 562·877	565 346
II. Uebrige deutsche Staaten	—	3	3 847·173	1 320 920
Zusammen Deutsches Reich	1	6	5 410·050	1 886 266
Im Jahre 1884	1	6	6 041·542	2 495 437

[1]) Im Jahre 1884 sind die Positionen a und b vereinigt angegeben.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
c) Gemischter Vitriol.				
Deutsches Reich	1	4	359·156	51 622
Im Jahre 1884	1	4	440·496	70 556
d) Zinkvitriol.				
Deutsches Reich	—	5	1 130·246	77 169
Im Jahre 1884	—	5	1 155·465	93 327

II. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die Einfuhr	Ausfuhr	im Jahre 1885 die Einfuhr	Ausfuhr
an Schwefel, auch gereinigtem	126 632	5 587	116 641	6 398
„ Schwefelsäure	66 027	186 857	63 797	173 477
„ Vitriole aller Art	11 838	43 667	12 463	44 812

XIV. Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure.

E. W. Parnell und Simpson in Liverpool stellen reine Kohlensäure nach dem Engl. P. 46 v. 2. Jan. 1886 dar, indem verdünnte oder unreine Kohlensäure aus Kalköfen oder einer andern Quelle nach dem Waschen und Abkühlen mit einer kalten wässrigen Lösung von 20 bis 30 Proc. Ammoniumcarbonat in Berührung gebracht wird, wobei die Temperatur nicht über 21° C. steigen soll. Es scheiden sich Krystalle von Ammoniumbicarbonat aus, welche von der Mutterlauge getrennt und in einem geschlossenen Gefässe auf 74° erhitzt werden. Kohlensäure wird entwickelt, welche etwas Ammoniumcarbonat und Wasserdampf mit sich führt. Das Gas passirt erst einen Kühlapparat, aus welchem das Condensat nach dem Erhitzungsgefäss zurückgeführt wird, und wird dann successive mit Säure und Wasser oder Salzlösung gewaschen, um jede Spur Ammoniak zu entfernen. Es ist dann rein. Die im Erhitzungsgefäss bleibende Flüssigkeit lässt beim Abkühlen eine andere Krystallisation von Ammoniumbicarbonat entfallen, welche wie vorher behandelt wird. Dann kehrt die Mutterlauge in den Kohlensäure-Absorptionsturm zurück.

Fasbender in Wien hat folgende Apparate zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Kalkofengasen angegeben. (D. P. 36702.)

Fig. 40.

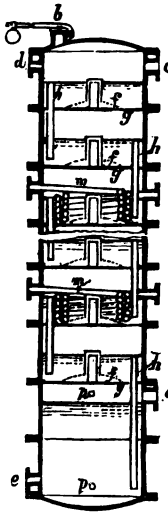
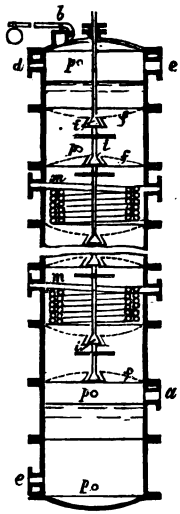
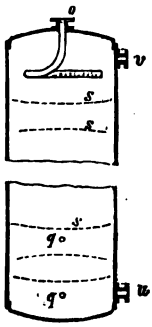


Fig. 41.



Der Absorptionsapparat (Fig. 40) besteht aus einem Cylinder, welcher durch Zwischenböden *g* in viele Abteilungen geteilt ist. Die Gase treten durch den Stutzen *a* in den Absorptions-Apparat und steigen durch die in den Zwischenböden *g* befindlichen centralen Rohrstutzen in die nächst höhere Abteilung, wobei sie durch die über die Rohrstutzen gelegten Hüte gezwungen werden, unter die Siebe *f* zu treten und die Absorptionsflüssigkeit, fein verteilt, zu durchstreichen. Nachdem die Gase in dieser Weise alle Abteilungen der Reihe nach passirt haben, verlassen die nicht absorbirten Gase durch Stutzen *c* den Absorptionsapparat, um in bekannter Weise zu Arbeits- und Kühlzwecken bei Verflüssigung der gewonnenen Kohlensäure verwendet zu werden. Die Absorptionsflüssigkeit wird durch Stutzen *d* eingeführt und gelangt, nachdem sie in der obersten Abteilung schon etwas Kohlensäure absorbirt hat, durch das Ueberlaufrohr *h* in die nächst tiefere Abteilung, wo weitere Absorption stattfindet. Nachdem die Flüssigkeit ihren Weg durch alle Abteilungen genommen hat, verlässt sie durch den Stutzen *e* den Apparat. Die Stutzen *pp* dienen zur Anbringung des Standzeigers; *b* ist das Sicherheitsventil. *mm* sind Kühlschlangen.

Fig. 42.



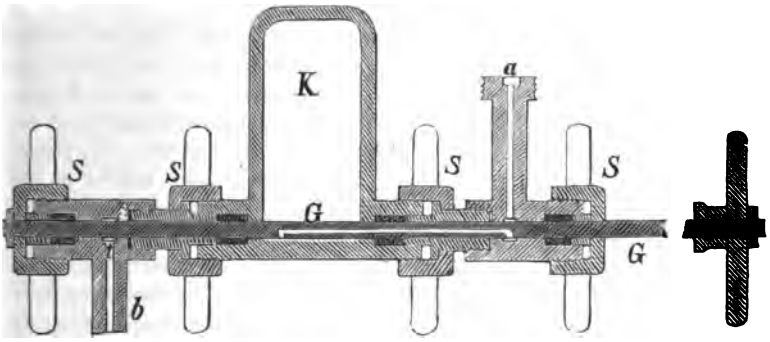
In Fig. 41 ist eine andere Construction des Absorptionsapparates dargestellt; hier vertreten die Siebe *f* zugleich die Zwischenböden, und die herabfliessende Flüssigkeit nimmt ihren Weg durch die centralen Trichter, deren Durchflussöffnungen durch die Konen *i* angemessen regulirt werden können.

Die mit Kohlensäure gesättigte Absorptionsflüssigkeit tritt durch den mit vielen feinen Oeffnungen versehenen Rohrstutzen *o* in den Verdampfer (Fig. 42) ein. In diesem Apparat befinden sich viele Siebböden *ss* über einander angeordnet, durch welche und über welche die Flüssigkeit herunterrinnt, wobei sie zugleich in einem dem im Apparat herrschenden niederen Druck und höherer Temperatur entsprechenden Maasse entgast wird.

Ein Messapparat für flüssige Kohlensäure von E. Luhmann in Nieder-

mendig ist folgendermaassen eingerichtet (Fig. 43). Unterhalb des Messgefässes *K* für die Kohlensäure liegt, durch mehrere Stopfbüchsen *S* überall sorgfältig abgedichtet, eine Schieberstange *G* mit centraler Bohrung und zwei Schlitzen

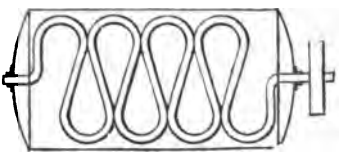
Fig. 43.



mit abgerundeten Kanten. Durch Verschieben dieser Stange wird das Messgefäss zuerst mit dem Stutzen *a*, auf welchen die eiserne Kohlensäureflasche in umgekehrter Stellung geschraubt ist, und darauf nach Füllung des Messgefässes mit dem Ableitungsstutzen *b* verbunden. Die Kohlensäure ergiesst sich hierbei infolge des Druckes, unter welchem sie steht, in jedes Gefäss, in welchem geringerer Druck herrscht. (D. P. 35 863.)

Herm. Herberts in Barmen hat noch ferner Apparate zur Verwertung flüssiger Kohlensäure und zur Regenerirung derselben angegeben (D. P. 35 127.)[1]) Anstatt des früher benutzten Kessels mit Rührwerk ist ein Doppelkessel ohne Rührwerk so angeordnet, dass der innere Kessel fest mit der durchgehenden Welle verbunden ist und sich mit dieser im äusseren Kessel drehen kann. Die Welle ist hohl und mit Oeffnungen versehen, durch welche die benutzte Kohlensäure in den inneren, mit Natriummonocarbonat oder irgend einem anderen Kohlensäure absorbirenden Körper gefüllten Kessel tritt. In einer anderen Ausführung ist der Kessel einwandig, und statt des Mantels ist ein Schlangenrohr im Kessel angeordnet, durch welches die flüssige Kohlensäure streicht. In einer dritten Modification ist der Kessel ebenfalls einwandig, und die durchgehende Welle in demselben ist als Schlangenrohr ausgebildet (Fig. 44), durch welches die flüssige Kohlensäure fliesst. Das Schlangenrohr dient gleichzeitig als Rührwerk.

Fig. 44.

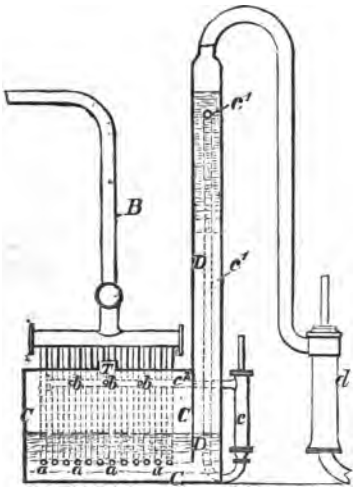


Fritschi in Paris stellt reines Kohlenoxyd mit Hülfe des folgenden Apparates dar (D. P. 36 710 Fig. 45.) Durch Rohr *B* gelangt das gekühlte Kohlenoxydgas aus irgend einem Entwickler mittelst der

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 106.

zahlreichen verticalen, mit Durchbohrungen versehenen Rohre *a* in die im Kasten *C* befindliche Kupferchlorürlösung, von welcher es absorbirt wird.

Fig. 45.



Gleichzeitig saugt der Aspirator *d* die Kupferchlorürlösung in dem mit Kasten *C* verbundenen Steigrohr *D* in die Höhe, wobei in Folge des verminderten Luftdruckes das absorbirte Kohlenoxydgas wieder aus der Kupferchlorürlösung entweicht und durch den Aspirator *d* abgesaugt wird. Die Pumpe *c* saugt mittelst des Rohres c^1 die entgaste Kupferchlorürlösung wieder aus dem Steigrohr *D* ab und pumpt dieselbe zu neuer Absorption durch Rohr c^2, welches in zahlreiche horizontale, mit Durchbohrungen versehene Röhren *b* übergeht, in den Kasten *C* zurück. Durch Rohr *T* werden nach Bedarf die nicht absorbirten Gase abgelassen.

Auch Huntington in London lässt zur Gewinnung von Kohlenoxydgas aus Ofen- und Generatorgasen diese Gase unter einem Druck von mehreren Atmosphären durch eine Kupferchlorürlösung streichen und nach erfolgter Sättigung durch Druckentlastung dasselbe aus der Lösung wieder entweichen. (D. P. 35229.)

E. Moore in New-York lässt zur Herstellung von Wasserstoffgas kohlenstoffhaltige Gase oder Dämpfe mit einem Ueberschuss von Wasserdampf durch eine Kammer oder Retorte streichen, welche ein Oxyd von Eisen, Mangan, Kupfer, Blei, Zinn, Zink enthält. Das in den Gasen vorhandene Kohlenoxyd wird zu Kohlensäure oxydirt und mittelst des Wasserdampfes das dabei reducirte Metalloxyd gleichzeitig wieder gebildet (D. P. 35203).

Schwarz (Ber. 19, **1**, 1140) teilt zwei bequeme Methoden zur Darstellung von Wasserstoff und Kohlenoxyd mittelst Zinkstaubes mit. Wird Zinkstaub mit Kalkhydrat in einem Verbrennungsrohr erhitzt, so erhält man eine regelmässige Entwicklung sehr reinen Wasserstoffs. Wird Zinkstaub mit Kreide unter gleichen Verhältnissen erhitzt, so erhält man fast die theoretische Menge reinen Kohlenoxyds:

$$Zn + Ca(HO)^2 = ZnO + CaO + H^2$$

$$Zn + CaCO^3 = ZnO + CaO + CO.$$

Zur Darstellung reiner concentrirter Salpetersäure empfiehlt Kupferschläger, eine nicht tubulirte Glasretorte zu benutzen. Man bringt mittelst eines langröhrigen Trichters Schwefelsäure in dieselbe. Der Trichter wird dann vorsichtig herausgezogen. Dann schüttet man zerriebenen Salpeter

hinein und verbindet die Retorte mit einer doppelt tubulirten Vorlage, die einen Abfluss nach hinten hat, und destillirt. (Bull. soc. ch. **44**, 354.)

Divers und Haga haben gefunden, dass die Nitrite des Silbers und Quecksilberoxyduls, sowie die grüne Lösung, welche man durch Vermischen von Alkalinitrit mit Kupfersulfatlösung erhält, durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Hydroxylamin zerlegt werden, Alkalinitrite dagegen nicht. (Pharm. J. and Trans.; Chem. Ind. 1887, 181.)

In einer bemerkenswerten Arbeit hat P. Raschig die Constitution eines grossen Teiles der von dem Entdecker Fremy Schwefelstickstoffsäuren (*acides sulfazotés*) genannten Verbindungen aufgeklärt. Während Claus nach einer früher veröffentlichten Untersuchung (Ann. **152** und **158**) zu dem Resultat kommt, dieselben zum Teil von der nicht bekannten Verbindung $\check{N}H^5$ abzuleiten, sind diese Säuren, die in freiem Zustande nicht existiren, nach Raschig (Ber. **20**, 584) Ammoniakderivate: Nitrilosulfonsaures Kalium $N(SO^3K)^3$ (nach Claus: trisulfammonsaures Kalium $NH^2(SO^3K)^3$), Imidosulfonsaures Kalium $NH(SO^3K)^2$, Amidosulfonsaures Kalium $NH^2(SO^3K)$. Eine zweite Reihe von Verbindungen stammt in gleicher Weise vom Hydroxylamin ab. Wie bei den vorigen Säuren werden die Kaliumsalze aus salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kalium gewonnen.

Das hydroxylamindisulfosaure Kalium $HO.N(SO^3K)^2$ entsteht u. a. durch Vermischen von weniger als 4 Mol. Kaliumsulfit mit 1 Mol. Kaliumnitrit in nicht zu verdünnter Lösung oder durch Einwirkung von SO^2 auf alkalische Kaliumnitritlösung. Es bilden sich dabei noch andere Salze, die sich zuerst ausscheiden. Das grosse, harte, glänzende Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser bildende Salz ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in warmem Wasser von 40—60° Temperatur löst es sich unverändert auf. Bei stärkerem Erhitzen oder durch Einwirkung von Säuren spaltet sich Kaliumbisulfat ab und es entsteht hydroxylaminmonosulfosaures Kalium, $HO.NH.SO^3K$ Sulfhydroxylaminsaures Kalium von Claus, sulfazidinsaures Kalium Fremy's. Dies ist sehr beständig und lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Die durch stärkere Säuren abgeschiedene freie Hydroxylaminmonosulfosäure lässt sich nicht in fester Form darstellen. Bei andauerndem Erwärmen damit wird sie in schwefelsaures Hydroxylamin und Schwefelsäure übergeführt. Auch durch längeres Erhitzen des Kaliumsalzes der Mono- oder Disulfosäure mit Wasser tritt diese Zersetzung ein

$$2\,HO.N(SO^3K)^2 + 4\,H^2O = (HO.NH^2)^2.H^2SO^4 + K^2SO^4 + 2\,H^2SO^4.$$

Es ist dies ein gutes Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin. Dieser für die Synthese wichtige Körper kann voraussichtlich künftighin der Technik zu billigem Preise dargeboten werden. Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird das hydroxylaminmonosulfosaure Kalium zersetzt unter Bildung von schwefelsaurem Kalium, Ammoniak, Stickstoff und wahrscheinlich Stickoxyd. Auch hier entsteht wahrscheinlich zuerst Hydroxylamin.

Nach Raschig existiren auch Kaliumsalze der Sulfoderivate des hypo-

Solvay-Werke allein sich mit 44 Proc. beteiligen — kam die Ammoniaksoda oft zu einem Preis auf den Markt, der den Herstellungskosten der Leblancsoda gleichkam, ja noch unter demselben war. Die Herstellungskosten der calcinirten Soda nach dem Ammoniaksoda sind allerdings geringer als nach dem Leblanc-Verfahren; die Differenz beträgt $1^1/_2$—2 M. pro 100 kg. Nicht so erheblich ist natürlich die Differenz bei der Krystallsoda. Bei der Herstellung des kaustischen Natrons sind die Leblancsodafabrikanten sogar im Vorteil, da sie dasselbe direct aus der Rohlauge darstellen, während die Ammoniaksodafabrikanten fertige Soda kaustificiren müssen. Allein die letzteren haben die guten Preise für Aetznatron auch auszunutzen gesucht, und in Folge dessen ist der Preis für diesen Artikel um 3—4 M. pro 100 kg zurückgegangen. Die Leblancsodafabriken müssen ihren Vorteil hauptsächlich in den Nebenproducten, Salzsäure und Chlorkalk, suchen. Die verminderte Sulfatproduction hat auf die Preise dieser Producte günstig eingewirkt. Zur Aufbesserung dieser ziemlich trüben wirtschaftlichen Verhältnisse hat man den Versuch gemacht, eine deutsche Soda-Convention zu Stande zu bringen, allein bis jetzt noch ohne Erfolg.

Einem von Kayser, Young und Williams in Buffalo angegebenen Sodaprocess (D. P. 36386) liegt die Beobachtung zu Grunde, dass, wenn Natriumsulfat bei leichter Rotglühhitze einem Strome von Kohlenoxydgas in Gegenwart einer hinreichenden Menge Kohlensäure ausgesetzt wird, dasselbe sich zersetzt und in Natriumcarbonat übergeführt wird, während der Schwefel in Form von schwefliger Säure entweicht.

Das Sulfat wird am besten nach dem Hargreaves-Verfahren dargestellt. Wenn nun im ersten Cylinder des Systems alles Kochsalz in Sulfat umgewandelt worden ist, so wird dieser nicht, wie beim Leblanc-Process, entleert, sondern es wird ein Strom von Kohlenoxydgas und Kohlensäure, je ein Aequivalent von jedem, durch den Cylinder geleitet, während dieser auf schwacher Rotglut unterhalb des Schmelzpunktes sowohl des Natriumsulfats als auch der Soda gehalten wird.

Das hierfür erforderliche Gasgemisch wird leicht dadurch erzeugt, dass man Kohle entweder mit natürlichem Luftzug oder mit Hülfe eines Gebläses verbrennt und dabei die Kohlenschicht so hoch erhält, dass nur Kohlenoxydgas erzeugt wird. In das dem Ofen entweichende Kohlenoxydgas wird ein Luftstrom eingeleitet, der so regulirt wird, dass nur ein Teil des Kohlenoxydgases zu Kohlensäure verbrennt, so dass das schliesslich aus dem Generator kommende Gas je ein Aequivalent Kohlenoxyd und Kohlensäure enthält. Es muss stets genügend Kohlensäure vorhanden sein, da bei zu geringem Kohlensäuregehalt Schwefel an Stelle von schwefliger Säure entsteht und sich Schwefelnatrium bildet, das bei niedriger Temperatur schmilzt und beim Schmelzen die Poren des zu behandelnden Sulfats ausfüllt, wodurch nicht allein der Umwandlungsprocess aufgehalten wird, sondern auch noch durch das so gebildete Schwefelnatrium und das von diesem eingeschlossene, nicht umgewandelte Sulfat Materialverlust entsteht. Die entweichende schwef-

lige Säure wird wieder zum Umwandeln von Kochsalz in Natriumsulfat verwendet.

Nach Untersuchungen von Watson Smith (Journ. soc. chem. ind. **5**, 643) ist dies Verfahren unbrauchbar. Seine in Verbrennungsröhren ausgeführten Versuche ergaben 1. dass bei dunkler Rotglut, auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit, keine Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumsulfat stattfindet; 2. dass bei heller Rotglut Kohlenoxyd in Gegenwart von Feuchtigkeit das Sulfat zu Natriumsulfit und -sulfid reducirt; 3. dass bei heller Rotglut, besonders wenn Feuchtigkeit zugegen ist, das Glas angegriffen wird, wobei Natriumsilicat, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff und aus letzteren Schwefel entstehen; 4. dass vorwiegend das Sulfit durch Kohlenoxyd zu Sulfid reducirt wird; 5. dass diese Reaction, selbst bei heller Rotglut, immer nur in geringem Masse stattfindet; 6. dass Natriumcarbonat unter diesen Verhältnissen nicht gebildet wird; 7. dass in Gegenwart von Feuchtigkeit das Sulfat bei heller Rotglut durch ein Gasgemisch, welches dem Volumen nach etwas mehr Kohlensäure als Kohlenoxyd enthält, nicht reducirt wird; 8. dass Kohlenoxyd bei heller Rotglut und in Gegenwart von Dampf schweflige Säure zu Schwefel reducirt; 9. dass diese Reduction bei Abwesenheit von Feuchtigkeit weniger leicht von statten geht.

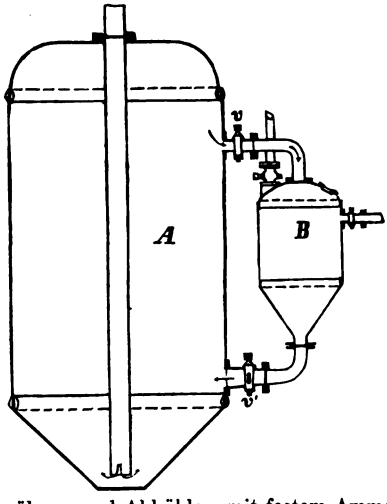
W. Bramley in Middlesbrough-on-Tees will Natrium- und Kaliumcarbonat oder -bicarbonat aus den entsprechenden Sulfaten in folgender Weise herstellen. (Engl. P. 1050 vom 23. Jan. 1886). Bariumsulfat wird mit Kohle reducirt und das Bariumsulfid durch Salzsäure in Chlorid übergeführt. Die Lösung desselben wird mit Magnesia, Magnesiahydrat oder gewässertem Magnesiumcarbonat versetzt. Dann wird Kohlensäure unter Druck eingetrieben. Die Mischung wird erwärmt und gerührt, um die Reaction zu vervollständigen und überschüssige Kohlensäure auszutreiben. Bariumcarbonat wird ausgefällt, während Chlormagnesium in Lösung ist. Aus der vom Niederschlag getrennten Lösung wird letztere gewonnen und auf Magnesia und Salzsäure oder Chlor verarbeitet. Das Bariumcarbonat wird mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfat behandelt, wobei Kohlensäure injicirt wird. Natrium- (Kalium-) bicarbonat ist dann in Lösung und Bariumsulfat gefällt. Zur Umwandlung des Bicarbonats in Monocarbonat wird die Lösung in einem geschlossenen Gefässe mit Magnesia erwärmt und vermischt. Letztere wird rasch in gewässertes Magnesiumcarbonat umgewandelt, welches wie oben verwendet wird. Das Bariumsulfat geht auch in den Kreis der Operationen zurück.

Reinigung der Rohsodalaugen nach J. F. Chance in Birmingham. (Engl. P. 5920 vom 14. Mai 1885.) Die Schwefelverbindungen sollen durch ein Gemisch von Eisenoxyd oder -carbonat mit Kalk oder kohlensaurem Kalk zersetzt werden. Dies Gemisch wird durch Fällung einer Lösung von Eisenchlorid mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Kalk, event. auch kohlensaurem Kalk hergestellt. Die Mischung mit der Rohsodalauge wird in einem Gefässe vorgenommen, in welchem eine heftige Bewegung hervor

gebracht wird. Die von dem Schwefeleisen abfiltrirten Laugen werden wie gewöhnlich weiter behandelt.

Ammoniaksoda. Um das Ausfallen von Ammoniumbicarbonat beim Behandeln der ammoniakalischen Kochsalzlösung mit Kohlensäure zu verhindern, giebt Hans Schreib in Salzuflen folgende Einrichtung an; Fig. 48. Mit dem gewöhnlichen Carbonisationskessel *A* ist ein Behälter *B* in Verbindung gebracht, welcher mit Kochsalz gefüllt ist. Nach Oeffnung der Hähne *v* und *v'* findet in Folge des Durchleitens von Kohlensäure eine Circulation in beiden Apparaten *A* und *B* statt. Es löst sich dann in dem Maasse, wie Natriumbicarbonat ausfällt, Kochsalz auf und wird in der nun an Salzen reicheren Lösung durch das beim fortwährenden Durchleiten von Kohlensäure entstehende Ammoniumbicarbonat in Natriumbicarbonat verwandelt. Die hiervon resultirende Mutterlauge, welche hauptsächlich Chlorammonium und Kochsalz enthält, wird unter Umrühren und Abkühlen mit festem Ammoniumcarbonat und Kochsalz behandelt, wobei die letzteren in Lösung gehen, während Salmiak ausfällt. Die von Salmiak befreite Lauge tritt wieder in den Rundlauf der Fabrikation ein. (D. P. 36093.)

Fig. 48.



Nach J. Hawliczek in Wien (Engl. P. 9425 vom 7. August 1885) wird Krystallsoda und Aetznatron direct aus dem Bicarbonat des Ammoniaksodaverfahrens unter Wiedergewinnung von Ammoniak und Kohlensäure dargestellt. Das Natriumbicarbonat wird mit Wasser gemischt und so lange bis auf Siedetemperatur erhitzt, bis die Zersetzung zu Monocarbonat teilweise stattgefunden hat, die im besten Fall den Betrag von etwa 40 Proc. erreicht. Zur vollständigen Zersetzung wird erhöhter Dampfdruck angewendet. Zugleich wird die Flüssigkeit in beständiger starker Bewegung erhalten, wodurch die vollständige Austreibung von Kohlensäure und Ammoniak sehr gefördert wird. Die Flüssigkeit ist dann von Teerstoffen meistens grünlich gefärbt. Diese werden durch Chlor oder Chlorwasser zerstört, worauf die klare Flüssigkeit farblose Krystalle liefert. Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Gefässe mit konischem Boden. Der Dampf tritt unter eine Glocke mit ausgezacktem Rande, um die Verteilung desselben zu bewirken. Durch den Cylinder geht eine gut abgedichtete Axe, die das Rührwerk trägt. Dies besteht wesentlich aus zwei conaxialen Bändern, die in entgegengesetztem Sinne spiralförmig gewunden sind. Die

entwickelte Kohlensäure, das Ammoniak und der Dampf werden in Condensationsapparate geführt, von wo aus die Kohlensäure zu fernerem Gebrauch weiter geleitet wird.

Theoph. Schlösing in Paris lässt nach D. P. 37 347 Kohlensäure auf eine concentrirte Ammoniaklösung unter Abkühlung einwirken, so dass ein Niederschlag von Ammoniumbicarbonat entsteht. Die abfiltrirten Krystalle lässt man in kleiner Menge in ein mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefülltes Gefäss fallen, in welchem ein Rührwerk arbeitet. Es scheidet sich Natriumbicarbonat als feines Pulver aus, welches durch Absaugen oder Centrifugiren gewonnen wird. Oder die Ammoniumbicarbonatkrystalle werden in ein Filzfilter gebracht, welches einen runden Behälter bedeckt. Man giesst auf die 1 m hohe Krystallfläche mittelst eines Zerstäubungsapparates die gesättigte Kochsalzlösung. Ist eine genügende Laugenmenge verteilt und die Umwandlung des Ammoniumbicarbonats in Natriumbicarbonat bewirkt, so verteilt man statt der Lauge reines Wasser über die Masse, um das Product zu waschen. Dieses Waschen kann bei Anwendung nach einander zu benutzender Gefässe ein methodisches sein. Die am Ende des Processes noch vorhandene Lauge ist noch nicht erschöpft und muss für eine folgende Operation wieder auf das Ammoniumbicarbonat gebracht werden. Die ziemlich harte compacte Masse wird zerkleinert und dann der Calcination unterworfen. Das so hergestellte neutrale Carbonat soll nach seiner Pulverisirung viel dichter sein als die gewöhnliche Ammoniaksoda.

J. F. Chance in Birgmingham hat die Fabrikation von Ammoniumnitrat mit der von Natriumbicarbonat combinirt. (Engl. P. 5919 vom 14. Mai 1885.) Die Erfindung besteht in der Wechselzersetzung zwischen Natronsalpeter, Ammoniak und Kohlensäure, welch letztere unter Druck einwirkt. (Dies Verfahren ist als eine Abänderung des Solvay-Processes durch Th. Gerlach schon seit dem Jahre 1877 bekannt geworden.

Nach Osann (D. P. 35438) soll in der Sodafabrik die Soda vor dem Calciniren in die Form eines Kugelstabs gegossen werden, so dass die einzelnen Kugeln leicht abgebrochen werden können, um als alkalische Zuschläge bei der Entphosphorung des Eisens und zur Gewinnung des Phosphors zu dienen.

4. Sodarückstände.

E. W. Parnell und Simpson in Liverpool (Engl. P. 47 vom 2. Januar 1886) zersetzen das Chlorammonium aus dem Ammoniaksodaprocess durch Leblanc-Sodarückstände. Das entwickelte Schwefelammonium wird in Wasser oder einer schwachen Ammoniaklösung absorbirt, bis diese 8—10 Proc. Ammoniak enthält. Diese Lösung wird nach dem Abkühlen der Einwirkung eines Kohlensäurestromes ausgesetzt, bis Krystalle von Ammoniumbicarbonat sich ausscheiden. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird gewaschen, um Kohlensäure und Ammoniak zurückzuhalten, und dann in einen Gasbehälter

geleitet. Das Ammoniumbicarbonat wird von der Mutterlauge getrennt und in eine Chlornatriumlösung gerührt, wobei Natriumbicarbonat ausfällt, das in Soda umgewandelt wird. Das entstandene Chlorammonium in der Mutterlauge tritt wieder in den Kreislauf der Operationen. Das in Form von Bicarbonat und in der Mutterlauge aus dem Carbonirapparate entfernte Ammoniak wird durch Zusatz von Schwefelammonium ersetzt, so dass die Stärke der ammoniakalischen Flüssigkeit in dem Apparate immer dieselbe bleibt. Die Mutterlauge aus dem Carbonirapparate dient zur Absorption des Schwefelammoniums, das im ersten Stadium des Processes entwickelt wird. Die Kohlensäure soll so rein als möglich angewendet werden (vgl. S. 117), da hiervon auch die Reinheit des entwickelten Schwefelwasserstoffs abhängt.[1])

Nach F. S. Newhall in Washington, Durham (Engl. P. 3933 vom 27. März 1885) wird eine Mischung von frischem Sodarückstand und Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Lösung von Calciumsulfhydrat wird mit einer Lösung des Doppelchlorids von Calcium und Magnesium versetzt. Dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der auf Schwefel oder Schwefelsäure verarbeitet wird. Die zurückbleibende Chlorcalciumlösung enthält Magnesia suspendirt, welche abgeschieden und zu basischem Ofenfutter oder Magnesiumcarbonat gebraucht wird.

C. Wigg in Liverpool combinirt die Aufarbeitung der Sodarückstände mit der Verwertung von Rückständen aus der Kupfer-Fabrikation. Die rückständige Lösung von der hydrometallurgischen Kupfergewinnung enthält wesentlich Natriumsulfat und -chlorid und Eisensalze; sie wird zunächst mit Schwefelammonium versetzt, um das Eisen auszufällen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und in Kiesöfen verbrannt. Das Filtrat, welches jetzt Natriumsulfat und -chlorid, sowie Ammonsalze in Lösung enthält, kommt in einen Apparat zur Erzeugung von Natriumcarbonat. Das zu dem Verfahren erforderliche Schwefelammonium wird durch Behandlung von Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas erhalten, welch' letzteres aus Sodarückstand entwickelt wird (Engl. P. 5620/1885).

Jos. Wyckliffe Kynaston in Liverpool (Engl. P. 15182/1884) zersetzt Sodarückstand durch Kochen mit Chlormagnesiumlauge wobei zu Schwefelwasserstoff, Chlorcalcium und Magnesiumhydroxyd entstehen. Nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs wird schweflige Säure in die Lauge geleitet; es bildet sich unlösliches Calciumsulfit und Magnesiumchloridlösung, die von neuem Verwendung findet.[2])

Um Schwefel und Eisenoxyd bei der Verarbeitung von Sodarückständen zu gewinnen, stellen P. Mawdsley in Flint und I. Macfarlane in Montreal (Engl. P. 11178 vom 19. September 1885) aus teilweise oxydirten Sodarückständen durch Auslaugen zunächst gelbe Laugen von 20° Tw. Dichtigkeit her. Die Lösung der Calciumsulfide wird mit Eisenchlorid, von der

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 116 u. 126. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 93.

Kupferextraction herrührend, vermischt. Der schwarze Niederschlag von Schwefeleisen (70 Proc.) und freiem Schwefel (30 Proc.) wird filtrirt und bei niedriger Temperatur getrocknet. Die Masse wird in einem kleinen Ofen („*blind roaster*") auf Dunkelrotglut erhitzt. Dann werden die Chargirtüren sorgfältig verkittet, und bei fortgesetztem Erhitzen wird der Schwefel in einen Condensationsraum sublimirt. Darauf gewährt man der Luft wieder Zutritt zum Rösten des Schwefeleisens und leitet die schweflige Säure in eine Bleikammer, während gut gefärbtes Eisenoxyd zurückbleibt. Analog soll bei der Anwendung von Zink- oder Manganchlorid verfahren werden.

5. Aetznatron und Verschiedenes.

G. Lunge und J. Schmid haben die Kaustificirung der Soda mittelst Kalks näher untersucht. Bei gewöhnlichem Druck ergaben sich folgende Resultate:

	Die Lauge enthält vor dem Kaustificiren:	Nach dem Kaustificiren sind vorhanden im Zustande von NaOH von 100 Tln. Natron:	
Proc. Na^2CO^3	Spec. Gew.	Versuch I	Versuch II
2	1·022 bei 15°	99·4 Tle.	99·3 Tle.
5	1·052 „	99·0	99·2
10	1·107 „	97·2	97·4
12	1·127 „	96·8	96·2
14	1·150 „	94·5	95·4
16	1·169 bei 30°	93·7	94·0
20	1·215 „	90·7	91·0

Zur Analyse der kaustischen Lauge wurde der alkalimetrische Titer mittelst Methylorange und der Gehalt an Natriumhydrat mittelst des Verfahrens von Cl. Winkler: Zusatz von Chlorbaryum und von Phenolphtalein als Indicator, Austitriren mit Oxalsäure bis zum Verschwinden der Farbe, festgestellt.

Versuche, welche unter Druck bei 148—153° ausgeführt wurden, ergaben:

	Vor dem Kaustificiren	Nach dem Kaustificiren sind von 100 Tln. Natron vorhanden als NaOH.	
Proc. Na^2CO^3	Spec. Gew.	Versuch I	Versuch II
10	1·107 bei 15°	97·06 Tle.	97·5 Tle.
12	1·127 „	96·35	96·8
14	1·150 „	95·6	96·6
16	1·169 bei 30°	95·4	94·8
20	1·215 „	91·66	91·61

Hiernach liegt in der Anwendung von Hochdruck bei der Kaustificirung kein Vorteil.

Zur Bestimmung von Aetznatron neben Carbonat in ein und derselben Probe verfährt Phillips folgendermaassen:

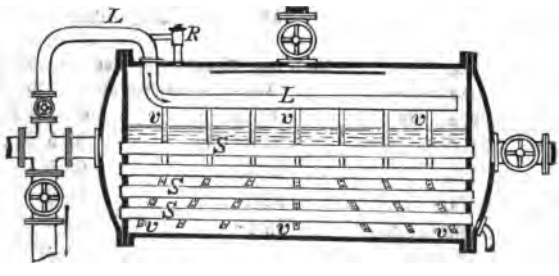
Ein Gramm der Probe wird in 150 cbcm Wasser gelöst, welches Wasser vorher gut ausgekocht wurde, um alle darin enthaltene Kohlensäure auszutreiben. Hierauf wird soviel einer klaren Lösung von Chlorbaryum zugesetzt, bis alle Kohlensäure gebunden ist, die Flüssigkeit zum Sieden gebracht und absetzen gelassen. Als Indicator wird Phenolphtalein verwendet, und es wird nun so lange Normalsalzsäure zufliessen gelassen, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist, und die angewendete Menge der Normalsäure notirt. Dann lässt man weiter Säure zufliessen, bis sich aller kohlensaurer Baryt gelöst hat, und titrirt den etwaigen Ueberschuss mit Normalsodalösung zurück. Die Gesamtmenge der gebrauchten Säure, weniger derjenigen, welche zur Neutralisation des kaustischen Alkalis verwendet wurde, giebt die Quantität der Säure, welche dem in der Probe vorhandenen kohlensauren Alkali aequivalent ist (Chem. News. 54, 28; Chem. Ind. 1887, 69).

Nach Upward ist dies Verfahren nicht genau genug. Er verfährt so, dass er mit Chlorbaryum versetzt, den Niederschlag sich absetzen lässt, die Flüssigkeit abhebt, heisses Wasser zugiebt, neuerdings abhebt und endlich den Niederschlag auf ein Filter bringt, wo er gut gewaschen und mit Normalsalzsäure, nachdem man ihn in ein Becherglas gespült hat, titrirt wird. Auf diese Art erhielt er bei mehreren Bestimmungen keine grösseren Unterschiede als 0·05 Proc. (Chem. News. 54, 67; Chem. Ind. 1887, 70).

Um in Alkalicarbonat Monocarbonat nachzuweisen, versetzt Kuhlmann (Arch. Pharm. 225, 72) die concentrirte Lösung des Bicarbonats mit einem Körnchen Rosolsäure. Ist kein Monocarbonat vorhanden, so bleibt die Lösung nach viertelstündigem Stehen farblos. Enthält dieselbe 1—4 Proc. Monocarbonat, so tritt sehr bald Rosafärbung ein; bei höherem Gehalt Purpurfärbung. Der Nachweis mittelst Phenolphtaleïns ist übrigens empfindlicher. Dieser Indicator giebt noch 0·03 Proc. Monocarbonat an.

Moritz Honigmann in Grevenberg bei Aachen hat den Natrondampfkessel noch weiter ausgebildet. Nach dem D. P. 35264 (Verfahren zum Ueberhitzen gespannter Dämpfe) wird ein Teil des Dampfes durch Rohr *L* und die Verteilungsröhrchen *v* in die Natronlauge, welche unter dem Drucke des gespannten Dampfes steht, eingeleitet, wodurch die Temperatur derselben erheblich über die Dampftemperatur gehoben wird. Der übrige Dampf strömt durch die Röhren *S* und wird in denselben überhitzt. Zur Verhinderung des Ueberströmens der Lauge in das Dampfrohr ist das Rückschlagventil *R* angebracht.

Fig. 49.



Nach dem D. P. 35572 ist der Natrondampfkessel mit einem gefeuerten Abdampfkessel zu einem Ganzen verbunden, derart, dass der beim Abdampfen entwickelte Dampf in das Wasser des Natrondampfkessels eingeleitet und condensirt wird, wobei seine frei werdende Wärme zum Eindampfen der Natronlauge im Natronkessel benutzt und nebenbei dem Wasserkessel ein Teil des nötigen Wassers zugeführt wird. Die Natronlauge wird durch eine Pumpe aus dem Natronkessel in den Abdampfkessel gepresst, während andererseits ein Schwimmerventil die stärkere Lauge selbstthätig in den Natronkessel zurücklaufen lässt.

Nach dem D. P. 35986 wird der in der Abdampfvorrichtung entwickelte Dampf dem aus dem Wasser des Natrondampfkessels entwickelten Dampf zugefügt.

Um die kupfernen Gefässe beim Eindampfen von Natron- oder Kalilauge oder beim Betriebe des Natrondampfkessels zu conserviren, setzt Honigmann der Lauge Eisenteile oder analoge Metalle, welche die Fähigkeit haben, die löslichen Kupferverbindungen zu zerstören, zu. Ebenso kann Eisenoxydul, ferner Eisenvitriol oder ein anderes Ferrosalz benutzt werden (D. P. 36482, 37916, 39705).

T. Raynaud in Namur bereitet nach dem Engl. P. 12255 vom 27. Sept. 1886 Natriumthiosulfat durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelnatrium: $2\,Na^2S + 3\,SO^2 = S + 2\,Na^2S^2O^3$.

Die Natriumsulfidlösung wird durch Reduction von Natriumsulfat mittelst Kohle bereitet. Diese Masse enthält neben Natrium-Monosulfid noch Polysulfide, Carbonat, Hydrat, Sulfat und Thiosulfat. Ein Teil dieser Nebenproducte werden durch schweflige Säure nicht in Thiosulfat übergeführt und bilden eine unbequeme Verunreinigung in der Lösung. Die Erfindung hat nun zum Zweck, die rohe Lösung des Natriumsulfids so zu behandeln, dass alle die verschiedenen Verbindungen mit Ausnahme des Sulfats durch schweflige Säure in Thiosulfat umgewandelt werden. Dies wird durch Zusatz von Kalk und Schwefel bewirkt. Der Kalk kaustificirt das Natriumcarbonat, auf welches dann der Schwefel einwirkt, indem Natriumsulfid entsteht.

Statistik.

1. Production an Steinsalz in Deutschland im Jahre 1885.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production: für welche das benannte Mineral Hauptzweck ist.	Werke mit Production: auf welchen das genannte Mineral nur als Nebenproduct gewonnen wird	Menge: Tonnen zu 1000 kg	Wert: ℳ
I. Preussen. Prov. Sachsen .	1	3	174 534·033	842 515
Uebriges Preussen . . .	2	—	30 958·100	220 295
Zusammen Königr. Preussen	3	3	205 492·133	1 062 810
II. Württemberg	3	—	109 393·682	633 282
III. Uebrige deutsche Staaten	1	1	62 605·140	259 133
Zusammen Deutsches Reich	7	4	377 490·955	1 955 225
Im Jahre 1884.	6	3	344 797·033	1 939 935

2. Production von Salzen aus wässriger Lösung im Jahre 1885.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production im Laufe des Jahres: für welche das genannte Salz Hauptproduct ist.	Werke mit Production im Laufe des Jahres: welche das genannte Salz nur als Nebenproduct gewinnen.	An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung und als Einwurf verbraucht Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Menge Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Wert (ohne Steuer) ℳ
a) **Kochsalz** (Chlornatrium).					
I. Preussen.					
Prov. Sachsen . . .	6	1	15 086·0	103 799·309	2 502 843
„ Hannover . .	11	2	3 504·0	95 007·799	2 121 524
„ Westfalen . .	10	—	310·0	29 875·103	811 337
„ Hessen-Nassau	3	—	100·0	3 256·945	90 994
„ Rheinland . .	4	1	10 735·0	7 979·186	94 016
Uebriges Preussen .	2	1	4 473·0	16 334·300	337 750
Zusammen Königreich Preussen	36	5	34 208·0	256 252·642	5 958 464
II. Bayern	6	—	67·3	41 988·932	1 867 289
III. Württemberg . .	6	—	13 669·5	25 989·803	817 084
IV. Baden	2	1	—	29 002·298	788 257
V. Hessen	2	—	—	14 797·523	370 795
VI. Braunschweig . .	2	—	—	5 977·373	135 744
VII. Sachsen-Meiningen .	2	—	1 970·0	19 985·325	518 713
VIII. Elsass-Lothringen .	8	—	—	50 811·045	885 967
IX. Uebrige deutsche Staaten	7	—	400·0	16 486·601	409 031
Zusammen Deutsches Reich	71	6	50 314·8	461 291·542	11 751 344
Im Jahre 1884	68	7	55 010·5	464 880·750	12 312 124
b) **Glaubersalz.**					
I. Preussen.					
Prov. Sachsen . . .	—	4	—	1 504·113	24 749
„ Hannover . . .	2	4	4 548·0	6 706·316	264 919
„ Westfalen . . .	1	3	—	4 123·135	169 326
„ Rheinland . . .	1	1	8 500·0	14 352·584	982 071
Uebriges Preussen . .	2	2	13 663·0	17 081·207	632 356
Zusammen Königreich Preussen . . .	6	14	26 711·0	43 767·355	2 073 421
II. Anhalt	—	5	unter „Chlorkalium“	4 653·650	190 879
III. Uebrige deutsche Staaten	4	3	3 818·4	12 038·329	418 910
Zusammen Deutsches Reich	10	22	30 529·4	60 459·334	2 683 210
Im Jahre 1884	6	20	20 601·4	57 243·205	2 732 056

3. Salzgewinnung in Deutschland im Jahre 1885/86 nach den steueramtlichen Angaben.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Salzwerke mit bergmännischem Betrieb	Salinen mit Siedesalzgewinnung	Fabriken, in welchen Salz als Nebenproduct gewonnen wird	Gewonnene feste Salzproducte[1])				
				Krystallsalz	Anderes Steinsalz	Siedesalz	Viehsalzlecksteine, Pfannenstein und andere feste Salzabfälle	Zusammen Sp. 5—8
				Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pr. Prov. Posen . . .	1	1	—	—	24 948	13 735	167	38 850
„ „ Sachsen . .	3	7	1	69 468	81 706	106 565	1 849	259 588
„ „ Hannover .	—	12	2	—	—	95 395	7 203	102 598
„ „ Westfalen .	—	9	1	—	—	29 957	242	30 199
„ „ Hessen-Nassau . .	—	2	—	—	—	2 964	14	2 978
„ „ Rheinland	—	1	3	—	—	6 984	—	6 984
Uebrige Pr. Dir.-Bez.	1	—	2	—	725	2 134	—	2 859
Zusammen Preussen	5	32	9	69 468	107 379	257 734	9 475	444 056
Bayern	1	6	—	—	895	42 631	519	44 045
Württemberg	3	4	—	18	102 726	26 206	487	129 437
Baden	—	2	1	—	—	28 624	299	28 923
Hessen	—	3	—	—	—	15 502	—	15 502
Mecklenburg und Braunschweig . .	—	3	—	—	—	7 379	64	7 443
Thüringen u. Anhalt	2	6	—	61	83 651	38 112	1 366	123 190
Elsass-Lothringen .	—	8	—	—	—	61 705	—	61 705

4. Salzverbrauch im deutschen Zollgebiet für das Etatsjahr 1885/86.

Absatz der deutschen Salzproductionsstätten			Einfuhr von fremdem Salz	Salzverbrauch				
im Zollgebiet	nach dem Auslande u. d. deutschen Zollausschlüssen	zusammen		zu Speisezwecken		zu steuerfreien Zwecken	zusammen	
				überhaupt	auf den Kopf		Sp. 5 u. 7[2])	auf den Kopf
Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	kg	Tonnen	Tonnen	kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9
697 783	115 794	812 889	28 962	353 506	7·6	372 239	725 745	15·7

[1]) Die Summen der hier nachgewiesenen Salzgewinnung stimmen mit dem Ergebnis der Bergwerks- und Salinen-Productions-Uebersicht nicht überein, weil das Einwurfsalz von den Steuerbehörden nur beim Siedesalz in Rechnung gebracht wird, teilweis auch die Zeiträume der Aufstellung verschieden sind.

[2]) Die Zahl in Sp. 8 stimmt mit der entsprechenden Summe der Spalten 1 und 4 deshalb nicht genau überein, weil das zu steuerfreien Zwecken verwendete Salz (Spalte 7) nicht schon nach der Zeit der Abgabe von den Productionsstätten (Spalte 1), sondern erst nach der Zeit der Denaturirung dem Verbrauch des betreffenden Jahres zugerechnet ist.

5. Einnahme von Salz im deutschen Zollgebiet im Etatsjahre 1885/86.

Netto-Ertrag der Abgaben				Salzverwendung zu steuerfreien Zwecken			
				in d. Landwirtschaft		in der Industrie	
an Salzsteuer	an Salzzoll	zusammen	auf den Kopf	zur Viehfütterung	zur Düngung	in Soda- und Glaubersalzfabriken	in anderen Industriezweigen
1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ		1000 kg	1000 kg	1000 kg	1000 kg
1	2	3	4	5	6	7	8
39 416·9	2 707·6	42 124·5	0·91	103 762	3 310	213 622	51 545

6. Ein- und Ausfuhr von Soda.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Soda, calcinirter	13 220	114 848	20 232	119 814
„ Soda, roher, auch krystallisirter . .	12 161	61 009	61 033	53 211

XVI. Kaliumverbindungen.

Bei den üblichen Flammrohren in den Verdampfpfannen der Chlorkaliumfabrikation zieht die Flamme zunächst durch einen mittleren weiteren Cylinder nach hinten und darauf durch zwei Seitencylinder nach vorn zurück. Nach dem D. P. 37815 des Salzbergwerks Neu-Stassfurt in Löderburg bei Stassfurt sind die hinten offnen Cylinder nicht, wie bisher, fest mit der Hinterwand vernietet, sondern haben geschlossene hintere Enden und liegen auf Schienen frei in der Pfanne, um sich unabhängig von dem Mantel der Pfanne ausdehnen zu können, und ihre Verbindung ist durch Querstützen hergestellt.

Um Wasserzuflüsse in Schächten abzusperren, wendet Tietjens in Leopoldshall solche Salze an, welche durch Aufnahme von Krystallwasser unter Volumenvergrösserung erhärten, also calc. Soda, entwässerten Alaun, Kieserit und Magnesiumoxychlorid (D. P. 36085).

G. Borsche und F. Brünjes in Leopoldshall stellen nach D. P. 37060 Kalium-Magnesiumcarbonat folgendermaassen her: In die Lösung eines beliebigen Magnesiumsalzes, in Flüssigkeit, welche Magnesia oder kohlensaure Magnesia suspendirt enthält, wird Kohlensäure und Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak eingeleitet, worauf sich das Doppelsalz Ammonium-Magnesiumcarbonat, alle in Lösung befindliche Magnesia enthaltend, nach einiger Zeit sehr schön ausscheidet.

Dieses Ammonium-Magnesiumcarbonat wird mit ungefähr der äquivalenten Menge von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kalium gemischt (ein

Ueberschuss derselben wirkt vortheilhaft) und mit so viel Wasser versetzt, um genannte Salze in Lösung zu bringen.

In dieses Gemenge wird Kohlensäure oder Kohlensäure und Ammoniak eingeleitet, wodurch die Umsetzung in Kalium-Magnesiumcarbonat, die allerdings auch ohne Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak vor sich geht, wesentlich befördert wird.

Die Operationen, nämlich Darstellung von Ammonium-Magnesiumcarbonat und Umwandlung derselben in Kalium-Magnesiumcarbonat, kann man dadurch vereinigen, dass man z. B. in eine Lösung von Carnallit, oder in eine Lösung von Kalium-Magnesiumsulfat, oder in suspendirte Magnesia oder kohlensaure Magnesia, zuerst kohlensaures Ammoniak und Kohlensäure einleitet, nach einiger Zeit Chlorkalium hinzufügt und wiederum Kohlensäure einleitet. Man erhält dann ebenfalls Krystalle des triklinischen Systems, die aus Kalium-Magnesiumcarbonat bestehen.

Das Kalium-Magnesiumcarbonat wird in bekannter Weise durch Digeriren desselben mit Wasser in Kaliumcarbonat und Magnesiumcarbonat, welches in den Process zurückkehrt, zerlegt.

Statt des Doppelsalzes Ammonium-Magnesiumcarbonat kann auch das Doppelsalz Ammonium-Zinkcarbonat zur Umwandlung von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kalium benutzt werden.

Dies Verfahren, welches dem Ammoniaksodaprocess analog ist, stellt sich in gewisser Weise als eine Vervollkommnung des R. Engel'schen Verfahrens[1]) dar. Während aber nach diesem für zwei KCl, welche in K^2CO^3 übergeführt werden, ein $MgCO^3$ in Form von $MgCl^2$ in Lösung geht und die Gewinnung der Magnesia aus letzterem schwierig und kostspielig ist, wird nach obigem Verfahren das Magnesiumcarbonat vollständig in Kalium-Magnesiumcarbonat übergeführt und $MgCl^2$ wird nicht gebildet, da bei Gegenwart von Ammoniak für jedes in Carbonat übergehende Mol. KCl ein Mol. NH^4Cl sich bildet. Die Regenerirung der Magnesia fällt also hier fort. Der Société anonyme de carbonate de potasse, welche in Stassfurt das Engel'sche Verfahren ausgeführt hat, boten sich soviel Schwierigkeiten dar, dass sie sich dort nicht hat halten können. Das neu patentirte Verfahren scheint dagegen von grosser technischer Bedeutung zu sein.

Nach W. J. Chrystal in Glasgow (Engl. P. 4290 vom 7. April 1885) wird Kalium- und Ammoniumchromat und -bichromat aus Natriumchromat oder -bichromat durch Einwirkung von Kalium- oder Ammoniumsulfat dargestellt. Das entstandene Natriumsulfat wird durch Eindampfen und Aussalzen oder durch Krystallisation aus der Chromatlösung abgeschieden.

Auch J. Brock und W. A. Rowell in Widnes fabriciren zunächst rohes Natriumchromat in gewöhnlicher Weise. Aus der Lösung wird Strontiumchromat gefällt. Dies wird filtrirt und mit einer Lösung des

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 131.

Bisulfats von Ammonium-, Natrium-, Kalium- oder Aluminiumsulfat gekocht, je nach der Basis, die man mit der Chromsäure zu verbinden wünscht. Die neutralen Alkalisulfate zersetzen das Strontiumchromat nicht vollständig; will man daher neutrale Alkalichromate darstellen, so arbeitet man zwar doch mit den sauren Alkalisulfaten, neutralisirt aber nachher das eine Aequiv. Chromsäure mit der betreffenden Base. Mittelst dieser Reaction sollen auch die Lösungen von Chromaten der genannten Basen von Schwefelsäure oder Sulfaten befreit werden (Engl. P. 5260 vom 28. April 1887).

Schmidthorn und Jarves in Newyork stellen Chlorammonium und Kaliumsulfat nach dem Engl. P. 12745/1885 durch Wechselzersetzung zwischen äquivalenten Mengen Ammoniumsulfat und Chlorkalium und Aussalzen des entstandenen Kaliumsulfats her.

Higgins macht in Journ. soc. chem. ind. 1887, 248 interessante Mitteilungen über die Fabrikation von Kaliumchlorat mit Hülfe von Magnesia, wie sie in der Fabrik von J. Muspratt and sons in Widnes nach dem Verfahren von Eschellmann[1]) ausgeführt wird. Die Magnesia wird aus Magnesit (Euböa-Magnesit) dargestellt, welcher als harte, weiche und erdige Masse vorkommt und neben 93 bis 97 Proc. Magnesiumcarbonat noch 1·2 bis 3·4 Proc. Calciumcarbonat und geringe Mengen Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, sowie Spuren von Kupfer und Mangan enthält. Der Magnesit entlässt seine Kohlensäure bei niedrigerer Temperatur, als es von Kalkstein geschieht. Gut gebrannte Magnesia hat oft eine schöne säulenförmige Structur wie Stärke. Magnesia wird aber leicht todt gebrannt und ist dann hart und krystallinisch; das Vol.-Gew. hat von 3·07 auf 3·61 zugenommen; sie ist dann untauglich zur Chlorabsorption. Das in Dendritenform vorhandene MnO^2 geht beim Brennen in Mn^2O^3 über und färbt die Magnesia rosarot.

Da Magnesia in Wasser sehr wenig löslich ist, muss sie als sehr feingemahlenes Pulver im Wasser suspendirt werden. Die Chlorabsorption ist nicht so energisch wie durch Kalk, und die Reactionstemperatur steigt nicht so hoch wie bei letzterem, es wurde eine Temperatur von etwa 44° beobachtet.

Magnesiumchlorat bildet sich leicht bei hinreichend langer Einwirkung des Chlors. Als man die Reaction einmal durch Erhitzen der Masse mit Dampf beschleunigen wollte, wurde sehr viel Chlormagnesium gebildet.

Feuchtes Chlor wirkt auf trockne Magnesia oder das bei 100° getrocknete Hydrat fast garnicht ein, leicht dagegen auf frisch gefälltes und in Wasser suspendirtes Hydrat. Der Eintritt der rötlichen Farbe ist hier nicht, wie bei der Einwirkung des Chlors auf Kalkmilch, ein Zeichen der Beendigung der Reaction, da dieselbe hier viel früher eintritt, wenn noch viel MgO zugegen ist. Es scheint, dass vorübergehend entstehendes Hypochlorit erst in Chlorat umgewandelt wird, bevor neue Magnesia vom Chlor

[1]) Techn.-chem. Jahrb, 6, S. 109.

angegriffen wird. In der fertigen Flüssigkeit ist das Verhältnis von Chlorat zu Chlorid nahezu das theoretische, wie 1 : 5, unabhängig von der Concentration der Lösung. Beim Kalkprocess ist das Verhältnis durchschnittlich nur 1 : 5·4. Oft wird der Inhalt eines Absorptionsbehälters („*octagon*") halbfest, indem sich Magnesiumoxychlorid bildet. Allein dies hat auf das Endresultat keinen Einfluss.

Die Lösung wird eingedampft, bis beim Abkühlen etwa 50 Proc. des Magnesiumchlorids als $MgCl^2 + 6H^2O$ auskrystallisiren. In der Mutterlauge ist dann das Verhältnis von Chlorat zu Chlorid wie 1 : 2·8. Aus derselben wird durch Chlorkalium $KClO^3$ ausgefällt. Man muss die theoretische Menge sehr sorgfältig zusetzen, damit nichts ungelöst bleibt. Eine ungenügende Menge bedeutet einen Verlust an $Mg(ClO^3)^2$, ein Ueberschuss bewirkt die Auskrystallisation von Carnallit $MgCl^2.KCl + 6H^2O$, der nur schwierig von dem Kaliumchlorat zu trennen ist. Da Kaliumchlorat in Chlormagnesium weniger löslich ist, als in Chlorcalciumlösung, so enthält die Mutterlauge viel weniger Chlorat als beim Kalkprocess; man erhält 90 Proc. des vorhandenen Kaliumchlorats. In den Mutterlaugen wird das Chlorat durch Salzsäure zersetzt; das entwickelte Chlor gelangt zur Absorption. Wenn bei der Destillation eine Temperatur von etwa 60° erreicht wird, so treten infolge der Zersetzung von ClO^2 Lichterscheinungen auf, die sich bis zur Explosion steigern können. Die Mutterlauge wird dann mit Magnesia neutralisirt, wobei, um das Eisenchlorid durch Wasserstoff nicht zu reduciren, eiserne Gefässe nicht benutzt werden. Dann setzt man eine Kieseritlösung in berechneter Menge zu, um das Calcium als Gips auszufällen. Die Chlormagnesiumlösung wird nun in gusseisernen Gefässen weiter eingedampft. Diese werden nicht in dem Maasse angegriffen, wie Schmiedeeisen. Durch Zusatz von Magnesia wird die Lösung, besonders zuletzt, alkalisch gehalten, so dass Eisenoxyd nicht gelöst bleiben kann. Die grünliche concentrirte Flüssigkeit lässt man in Fässern erstarren. Dies Chlormagnesium wird von den Baumwollfabriken als Schlichte benutzt.

William Siepermann in Elberfeld stellt cyansaure und Cyan-Alkalien nach dem D. P. 38012 folgendermaassen her: Kohlensaure Alkalien werden mit indifferenten Körpern, z. B. kohlensaurem Barium, gemischt. Die Mischung wird in einem Rohr langsam auf Dunkelrotglut erhitzt, während Ammoniak darüber geleitet wird. Bei dieser Temperatur bilden sich dann unter Wasseraustritt cyansaure Alkalien und Aetzalkalien. Bei Hellrotglut dagegen wirkt das Wasser auf die Cyanate wieder ein, indem die Hälfte derselben in kohlensaures Alkali, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure zerfällt. Nach dem Erkalten werden die Cyanate mit Alkohol extrahirt und zur Krystallisation gebracht.

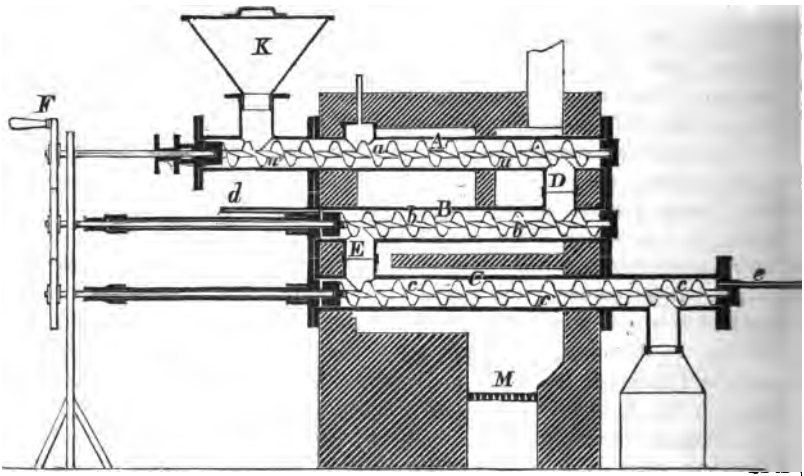
Zur Darstellung von Cyanalkali werden die Alkalicarbonate mit Kohlenpulver gemischt und dann bei Dunkelrotglut mit Ammoniak behandelt. Weiter wird auf Hellrotglut erhitzt. Die bei jener Temperatur entstandenen Cyanate bilden bei den höheren Wärmegraden mit der Kohle Kohlenoxyd

und Cyanalkali. Dies wird mit absolutem Alkohol extrahirt, oder die Schmelze wird in Wasser gelöst, und das Cyankalium wird mit Alkohol ausgefällt. Die Mutterlaugen werden auf Blutlaugensalz verarbeitet.

Statt Ammoniak über die Gemische zu leiten, kann man stickstoffhaltige organische Substanzen zumischen und durch langsames Erhitzen auf Dunkelrotglut cyansaure Alkalien herstellen, welche dann durch die Kohle der organischen Substanz bei Hellrotglut in Cyanide übergeführt werden.

Das Gemenge von Kohle und Pottasche wird durch Fülltrichter *K* (Fig. 50) und mittelst der durch Handkurbel *F* in Bewegung gesetzten Transportschnecken *a*, *b*, *c* in die in einem Ofen gelagerten und durch Stutzen *D* und *E* verbundenen Rohre *A*, *B* und *C* eingefüllt. Die Feuergase der Feuerung *M* umspülen zuerst das untere Rohr *C*, worauf ihnen durch stellbare Schieber so viel Luft zugeführt wird, dass die beiden oberen Rohre

Fig. 50.



B und *C* nur dunkelrotglühend werden. Durch Rohr *d* wird Ammoniakgas eingeleitet. In dem unteren hellrotglühenden Rohr *C* entwickelt sich Kohlenoxyd, welches mit dem bei *d* zugeführten Ammoniak gemischt durch die beiden oberen Rohre streicht und hier mit dem kohlensauren Kalium Cyanat bildet, welches dann in dem unteren Rohre durch Einwirkung der Kohle zu Cyanid reducirt wird. Sollen cyansaure Alkalien erzeugt werden, so werden alle drei Rohre auf Dunkelrotglut erhitzt, und das Ammoniak wird an der rechten Seite in das untere Rohr *C* bei *e* eingeleitet.

Twynam in London stellt lösliche Alkaliphosphate aus phosphorhaltigem Roheisen her, indem er während der Behandlung desselben in einem basisch oder neutral ausgefütterten Apparate ein Alkaliphosphat zusetzt, welches drei Aequivalente der Basis auf ein Aequivalent Phosphorsäure enthält. E

soll sich empfehlen, das Metall vor dem Zusatze von K^3PO^4 von seinem Gehalte an Silicium zu befreien (D. P. 38156).

Ernst Solvay in Brüssel stellt leicht assimilirbare Kaliphosphate dar, indem natürliche Phosphate oder phosphathaltige Materialien mit Kieselerde oder Thonerde oder mit beiden Stoffen zugleich bis zur Bildung von Metaphosphat erhitzt werden. Wird dem Gemisch nun ein Chloralkali zugegeben und gleichzeitig Luft oder Wasserdampf während des Erhitzens zugeleitet, so wird neben Chlor bezw. Salzsäure lösliches Alkaliphosphat erhalten (D. P. 37429).

Um behufs der Gewinnung von Alkaliphosphaten aus Thomasschlacken oder sonstigen Kalkphosphaten ein Zurückgehen der Phosphorsäure an Kalk zu verhindern, behandelt Luigi Imperatori in Düsseldorf die durch Zusammenschmelzen von Thomasschlacke oder dgl. mit Natrium- oder Kaliumsulfat und Kohle erhaltene Schmelze vor dem Auslaugen mit Kohlensäure (D. P. 35666).

Um aus Phosphoreisen Alkaliphosphate zu erhalten, schmilzt Imperatori dasselbe nach D. P. 34412 mit Alkalisulfat im rotirenden Sodaofen. Die erkaltete Schmelze wird nach dem Zerkleinern mit Wasser ausgelaugt. Im Rückstand bleiben Eisensulfid und -oxyd. Aus der Lauge krystallisirt Trikalium (natrium-) phosphat. Durch Einwirkung von Rauchgasen wird dieses zerlegt: $2Na^3PO^4 + CO^2 + H^2O = 2Na^2HPO^4 + Na^2CO^3$.

Die Masse wird in Wasser gelöst und die Lösung zum Krystallisiren gebracht. Zuerst krystallisirt das Binatriumphosphat aus; die Mutterlauge liefert Sodakrystalle. Durch Zersetzung des Trinatriumphosphats mit Schwefelsäure kann man Phosphorsäure und Natriumsulfat darstellen.

Nach dem D. P. 35623 gibt Imperatori der Birne, in welche das flüssige Phosphoreisen kommt, durch Einstampfen einen Boden aus Kalium (Natrium-) carbonat oder -chlorid.

Thaddée Gladysz in Marseille hat folgendes Verfahren zur Darstellung von Kaliumtartrat angegeben (D. P. 37352). Trockne Weinhefe oder andere weinsäurehaltige Substanz wird gepulvert und mit Mutterlauge aus einer vorhergehenden Operation zu einem Brei angerührt. Dieser wird in einem mit Rührwerk versehenen Bleigefässe mit schwefliger Säure behandelt, bis alle Basen in Bisulfite umgewandelt sind. Die vom Rückstand getrennte Lösung (von 8—10° B. Concentration) wird in einem Bleikessel mit doppeltem Boden durch Dampf erwärmt. Das in Lösung gegangene weinsaure Calcium fällt bei der Temperatur von 80—100° rein und krystallinisch nieder. Beim Abkühlen der kochenden vom Niederschlag abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt weinsaures Kalium aus. Die Mutterlaugen dienen zur Auflösung neuer Mengen von Weinhefe.

Um das weinsaure Kalium in weinsaures Calcium überzuführen, löst man jenes in kochendem Wasser und fällt die Lösung mit einer schwefligsauren Lösung von Calciumsulfit. Oder man stellt zunächst neutrales weinsaures Kalium dar, indem man ein Aequivalent Säure durch Kalkhydrat sättigt, wodurch die Hälfte Weinsäure als Calciumsalz gewonnen wird. Die

Lösung des neutralen weinsauren Kaliums wird concentrirt und mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt, worauf sich saures, weinsaures Kalium ausscheidet. Dies wird wie vorhin behandelt und so allmälig aufgearbeitet. Das schwefligsaure Kalium wird durch Kalkhydrat kaustificirt. Das schwefligsaure Calcium wird in der Fabrikation immer wieder verwendet.

Statistik.

1. Ein- und Ausfuhr von Potasche und Salpeter.
Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Potasche	13 495	97 029	21 631	92 030
„ Chilisalpeter	1 811 147	28 815	1 567 650	24 304
„ Kalisalpeter	14 800	44 481	13 148	41 752

2. Production von Kali- und Magnesiasalzen aus wässeriger Lösung in Deutschland.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production im Laufe des Jahres: für welche das genannte Salz Hauptproduct ist	Werke mit Production im Laufe des Jahres: welche das genannte Salz nur als Nebenproduct gewinnen	An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung und als Einwurf verbraucht Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert (ohne Steuer) ℳ
1. Chlorkalium.					
I. Preussen.					
Prov. Sachsen . . .	12	—	453 261·0	73 084·873	9 930 470
Uebriges Preussen . .	—	4	367·0	470·504	68 931
Zusammen Königreich Preussen	12	4	453 628·0	73 555·377	9 999 401
II. Anhalt	11	—	193 562·8	33 698·063	4 676 372
Zusammen Deutsches Reich	23	4	647 190·8	107 253·440	14 675 773
Im Jahre 1884	23	2	765 639·7	116 371·186	15 610 110
2. Chlormagnesium.					
Deutsches Reich	—	4	7·0	11 994·070	137 792
Im Jahre 1884	—	6	12 126·9	12 458·207	144 391
3. Schwefelsaures Kali.					
Deutsches Reich	5	6	44 297·0	18 149·497	2 957 994
Im Jahre 1884	2	6	6 151·9	12 495·185	2 089 786
4. Schwefelsaure Kalimagnesia.					
Deutsches Reich	—	7	42 992·0	27 207·487	1 418 813
Im Jahre 1884	—	7	38 765·0	25 765·366	1 297 749
5. Schwefelsaure Magnesia.					
Deutsches Reich	—	17	50·0	24 601·010	252 951
Im Jahre 1884	—	13	3 204·9	21 008·529	186 148

3. Förderung von Abraumsalzen in Deutschland im Jahre 1884.

Abraumsalze	Werke m. Production: für welche das benannte Mineral Hauptproduct	Werke m. Production: auf welchen das benannte Mineral als Nebenproduct gewonnen wird	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
a) Kainit	1	3	242 281·408	3 718 566
Im Jahre 1884	1	2	203 120·400	2 889 606
b) Andere Kalisalze . .	5	1	678 662·493	7 411 066
Im Jahre 1884	5	1	766 075·823	7 555 221
c) Bittersalze (Kieserit, Glaubersalz etc.) . .	—	2	4 207·300	37 639
Im Jahre 1884	—	2	4 917·000	43 573
d) Boracit	—	5	139·965	67 127
Im Jahre 1884	—	6	165·799	111 124

XVII. Ammoniak.

Jährlich gehen, wie die Statistik zeigt, bedeutende Summen für Chilisalpeter, welcher in der Landwirtschaft verbraucht wird, aus Deutschland in's Ausland. Wenn man die grosse Entwickelungsfähigkeit der inländischen Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak berücksichtigt, besonders die bis jetzt nur in verhältnismässig geringem Grade ausgenutzte Leistungsfähigkeit der Coksfabrikation, so ist es offenbar sehr wichtig, diese ergiebige Stickstoffquelle für die Landwirtschaft heranzuziehen. Es ist allerdings noch erforderlich, den Düngerwert des Chilisalpeters und den des Ammoniumsulfats zu vergleichen und für die verschiedenen Bodenarten und Früchte möglichst genau festzustellen. Wie es scheint, auf Anregung deutscher Coksproducenten, hat der preuss. Minister für Landwirtschaft eine hierauf bezügliche Verordnung erlassen. Die Centralvereine sollen die in ihren Bezirken befindlichen landwirtschaftlichen Versuchsanstalten zu entsprechenden vergleichenden Düngungsversuchen, sei es im Kleinen in Töpfen, sei es in Feldversuchen im Grossen, unter den verschiedenen in der Praxis vorkommenden Verhältnissen für Chilisalpeter, schwefelsaures Ammoniak und geeignete Mischungen beider Stoffe veranlassen. Prof. Märcker wird, wie es heisst, einen Versuchsplan ausarbeiten, nach welchem die Versuchsstationen arbeiten werden.

Frère in St. Quentin beobachtete eine Blaufärbung des aus Gaswasser dargestellten Ammoniumsulfats. In der Voraussetzung, dass dieselbe durch die Verbindung der in dem Ammoniakwasser enthaltenen Cyanide mit dem Eisen der Absorptionssäure bewirkt sei, suchte er die Cyanide in einer langen eisernen Leitung, die sich an den Destillationsapparat anschloss, zu beseitigen. Allein die Blaufärbung wurde nur noch schlimmer, da das Eisen

von den Cyaniden angegriffen wurde. Als statt der Eisenröhre ein Bleirohr von 4 m Länge und 10 cm Durchmesser an den Destillationsapparat gelegt und dieses durch ein Bleirohr von 5 cm Durchmesser mit dem Säurebottich verbunden wurde, verschwand der Uebelstand völlig. Die Absorptionssäure enthält gewöhnlich nicht genug Eisen, um Blaufärbung zu bewirken. (Corps gras 1886, 161; Chem. Z.)

Die gebräuchliche Art der Condensation von Teer und Ammoniak aus (Coks-)Oefen- und Retortengasen wird durch Hindurchleiten derselben durch eiserne mittelst Luft oder Wassers gekühlte Röhren bewirkt. Da dies viel Zeit und Raum beansprucht, so lässt L. Mond in Chester nach Engl. P. 8973/1885 die Gase erst in einen Scrubber treten, in welchem sie durch ihnen entgegenfliessendes Wasser bis auf 40° abgekühlt werden. Das abfliessende, Teer und Ammoniak enthaltende Wasser wird in einem Röhrenapparate, in welchem kaltes Wasser in entgegengesetzter Richtung fliesst, abgekühlt und gelangt dann wieder in den Scrubber, so dass dasselbe Wasser immer wieder gebraucht wird. Eine dem aus dem condensirten Wasserdampf entsprechende Menge Wasser wird in Zwischenräumen abgezogen und das darin enthaltene Ammoniak gewonnen. Um dies direct in Form von Ammoniumsulfat zu erhalten, lässt man durch den Scrubber nicht Wasser, sondern 2procentige Schwefelsäure fliessen. Die so erhaltene Lösung wird wiederholt gebraucht, nachdem nach der Absorption jedesmal etwas Schwefelsäure zugesetzt worden ist, bis die Lösung concentrirt genug ist, um das Sulfat durch Krystallisation zu gewinnen. Der in dem Wasser angesammelte Teer wird von Zeit zu Zeit abgeschieden, die den Kühler verlassenden Gase werden verbrannt. Das Verfahren bezieht sich besonders auf die im Engl. P. 3821 und 3923 vom Jahre 1883 beschriebenen Gaserzeuger.[1])

Wren in New-York sucht das durch Destillation von Gaswasser erhaltene Product in reines Ammoniak überzuführen, ohne dabei Compressionspumpen und dergl. anzuwenden. Das Ammoniakwasser wird in einem aus starken Kesselplatten hergestellten Destillationsapparat, der einem hohen Druck widerstehen kann, erhitzt, und die entwickelten Gase werden durch ein verticales 40 Fuss hohes Rohr abgeführt. Dies steht in Verbindung mit einem Spiralrohr, welches durch den Deckel der Vorlage bis nahe über den Boden derselben geht. Ueber diese Röhren rieselt kaltes Wasser, so dass der Wasserdampf in dem verticalen Rohr condensirt wird. Das Ammoniakgas soll in der Vorlage infolge des in dem Destillationsapparat herrschenden Druckes verflüssigt werden. (J. Soc. chem. Ind. 1886, S. 487.)

L. Mond in Northwich zersetzt Salmiak in Ammoniak und Salzsäure nach dem Engl. P. 65 vom 2. Januar 1886, indem die Salmiakdämpfe über Nickeloxydul geleitet werden, welches auf etwa 400° erhitzt wird. Letzteres tritt mit der Salzsäure in Reaction, während das Ammoniak fortgeleitet und condensirt wird. Sodann wird erhitzter Dampf von etwa 450°

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 116.

über das erhitzte Nickelchlorür geleitet, wodurch sich glatt wieder Nickeloxydul bildet. Die entstandene Salzsäure wird in gebräuchlicher Weise condensirt. Ausser Nickeloxydul kann noch eine grosse Anzahl anderer Metalloxyde zu diesem Verfahren benutzt werden.

Nach dem Engl. P. 66/1886 wird über das Nickelchlorid getrocknete 500° heisse Luft geleitet, wodurch unter Entwickelung von Chlor das Nickeloxyd zurückgebildet wird. Das bei dieser Regeneration erhaltene Gas enthält 5 bis 7 Proc. Chlor.

Im Engl. P. 1048/1886 giebt L. Mond an, dass das nach Engl. P. 65/1886 zu benutzende Nickeloxydul oder die andern gleich wirksamen Metalloxyde vorteilhaft durch Verbindungen derselben mit solchen Säuren ersetzt werden können, welche bei der zu dem Verfahren erforderlichen Temperatur nicht flüchtig sind, wie Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Wolframsäure u. s. w. Bei Benutzung dieser Salze anstatt der Oxyde, kann das Verfahren in niedrigerer Temperatur ausgeführt werden. Auch können die Verbindungen der genannten Säuren mit den alkalischen Erden benutzt werden.

Das Engl. P. 1049/86 bezieht sich auf die Anwendung der genannten Salze zur Chlorgewinnung nach P. 66/1886.

A. Neilson und J. Snodgrass in Inkermann verfahren bei der Gewinnung von Ammoniak durch Destillation von kohlehaltigen Mineralien, bituminösen Schiefern und dergl. so, dass, nachdem die Destillation nahezu beendet ist, ein Gemisch von Luft und Dampf in die Retorte injicirt wird, wobei dann die äussere Heizung unterbrochen wird. Während die Kohle mit dem Sauerstoff der Luft und des Wassers verbrennt, entsteht noch eine grosse Menge Ammoniak, das wie gewöhnlich gewonnen wird. (Engl. P. 4902/1885.)

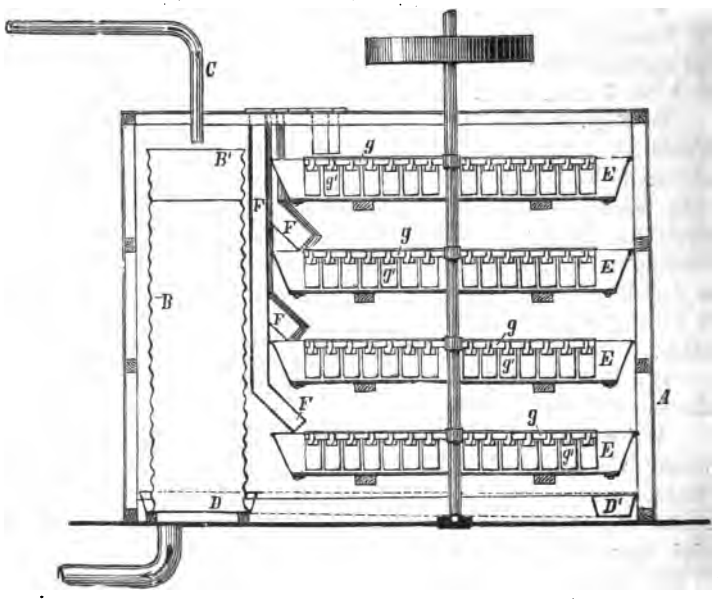
Nach French (Engl. P. 5945/1885) kann man Salmiak durch Glühen von Kohlenabfällen und sonstigen Kohlenstoff und Stickstoff haltigen Massen mit Chlornatrium in einem Strome von Wasserdampf, schwefliger Säure und Luft erhalten. Es soll folgende Reaction eintreten:

$$2\,NaCl + SO^2 + 4\,H^2O + N^2 + C = 2\,NH^4Cl + Na^2SO^4 + CO^2.$$

Rud. Schiller in Schladen a. Harz gewinnt das in dem Spiritus oder in der Lauge der Elutionen oder der Melasseentzuckerung nach dem Process Manoury enthaltene Ammoniak mit Hülfe des folgenden Apparates, Fig. 51. (D. P. 38396.) In dem geschlossenen Holzkasten *A* befindet sich ein hoher, hohler Mantel *B* aus Wellblech, welcher an seinem oberen Ende einen wannenförmigen Aufsatz B^1 und am untern einen kastenartigen Untersatz *D* trägt. Ferner befinden sich am Kasten *B* die Absorptionshürden *E*, bestehend aus kreisrunden, gefirnissten Holzböden mit Blechrand. Auf diese Hürden oder Schalen fällt saures schwefelsaures Ammoniak dicht am Rande durch die Füllschlote *F* ein und wird durch über den Schalen langsam rotirende Rührarme *g* mit entgegengesetzt schräg gestellten Schaufelmessern g^1 über die ganze Fläche einer jeden Schale verteilt und continuirlich be-

wegt. Gleichzeitig fliesst durch Rohr *C* die ammoniakalische Lauge oder der ammoniakalische Spiritus in die Wanne B^1 über den Rand derselben hinweg und an den Wänden des Mantels *B* herab, in den kastenartigen

Fig. 51.



Untersatz *D*, von welchem aus die Lauge etc. durch die geneigte Ablaufrinne D^1 wieder nach einer Pumpe geleitet wird, welche die Lauge wieder durch Rohr *C* nach B^1 schafft. Das saure Sulfat nimmt hierbei die Ammoniakdämpfe auf und geht schliesslich in neutrales, völlig trockenes, keine Spur Spiritus enthaltendes, mehlfeines Ammoniaksulfat über, welches sodann durch eine im Boden einer jeden Schale befindliche, bis dahin durch einen Schieber verschlossene Spalte und eine Ablaufrinne aus dem Apparat entfernt wird.

J. Hood in London fabricirt Ammoniumbichromat (Engl. P. 10700 vom 9. September 1885). Das Chromerz wird mit Soda wie zur Herstellung von Natriumchromat in den Ofen gebracht, und die Schmelze wird ausgelaugt. Der Lösung werden 2 Aequivalente Säure zugesetzt, d. i. doppelt so viel als nötig ist, um das Natriummonochromat in Bichromat umzuwandeln. Dann wird Ammoniakgas eingeleitet, bis die freie Säure gesättigt ist. Die Lösung enthält jetzt ein Bichromat und ein Sulfat oder Chlorid etc., je nach der angewendeten Säure. Beim Eindampfen fallen die fremden Salze aus und werden ausgesoggt; beim Abkühlen der Flüssigkeit krystallisirt das Ammoniumbichromat aus. Die ausgesoggten Salze werden beim Schmelzen neuer Mengen von Chromerz benutzt.

Endemann hat Ammoniumthiosulfat als Condensationsproduct aus einem Gasgenerator gefunden, in welchem durch Einpressen von Luft mittelst eines Körting'schen Dampfstralgebläses in glühendem Anthracit ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff erzeugt wurde. (Am. Chem. J. **8**, 47.)

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Ammoniak (kohlensaurem), Salmiak, Salmiakgeist	7 854	11 617	3 136	9 270
an Ammoniak, schwefelsaurem	365 584	1 521	350 695	2 067

XVIII. Alkalische Erden.

1. Baryt und Strontian.

Nach Degener entsteht durch Löschen von Strontiumoxyd mit Wasser oder Wasserdampf Strontiumdihydrat (D. Zuckerind. 1886, 1581), was Scheibler bestreitet. Der Streit zwischen Sch. einerseits und D., sowie Heyer andererseits dreht sich hauptsächlich um die Methode der Wasserbestimmung jenes Hydrats. (N. Z. Rübenz. **17**, 99; Ber. 1886, 2865).

A. Brin in Paris beschreibt im Engl. P. 7867 vom 29. Juni 1885 Vorrichtungen, in welchen Aetzbaryt durch Erhitzen von reinem Bariumnitrat erzeugt wird. Nach dem Glühen werden durch Anwendung eines Vacuums die salpetrigen Dämpfe aus dem Tiegel oder der Retorte entfernt. Darauf wird Sauerstoff oder Luft, frei von Feuchtigkeit oder Kohlensäure, bei geeigneter Temperatur, am besten unter Druck, über den Baryt geleitet. Aus dem entstandenen Bariumsuperoxyd wird in bekannter Weise Wasserstoffsuperoxyd dargestellt.[1])

Hippolyte Leplay in Paris hat seinen Apparat zur Ueberführung von Barium- oder Strontiumcarbonat in die Hydroxyde[2]) verbessert. (D. P. 36716).

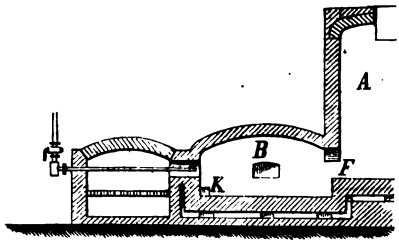
Das Carbonat wird erhitzt, indem die Gase nicht äusserlich um den beschickten Raum circuliren, sondern direct das Carbonat bestreichen. Dieselben bilden dann gleichzeitig den Träger für den überhitzten Wasserdampf.

Der Raum *B* (Fig. 52 auf S. 146), in welchen das niedergeschmolzene und nur erst zum Teil zersetzte Carbonat aus *A* überfliesst, stellt nicht mehr, wie im Haupt-Patent, eine einfache Kammer zum Aufsammeln der

[1]) Vergl. Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 132. — [2]) Vergl. D. P. 28757 und 29153 im Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 96 und 98.

Schmelze dar, sondern ist geräumiger als dort construirt, um darin die durch *F* zufliessende und sich in dünner Schicht ausbreitende Schmelze vollständig zu zersetzen, indem dieselbe unter fortwährender Erneuerung ihrer Oberfläche in Folge der Fortbewegung beständig der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfes ausgesetzt bleibt. Die zersetzte Schmelze fliesst continuirlich durch den Abstich *K* ab, der hinreichend weit von dem Punkte abliegt, wo die Masse in Fluss geräth.

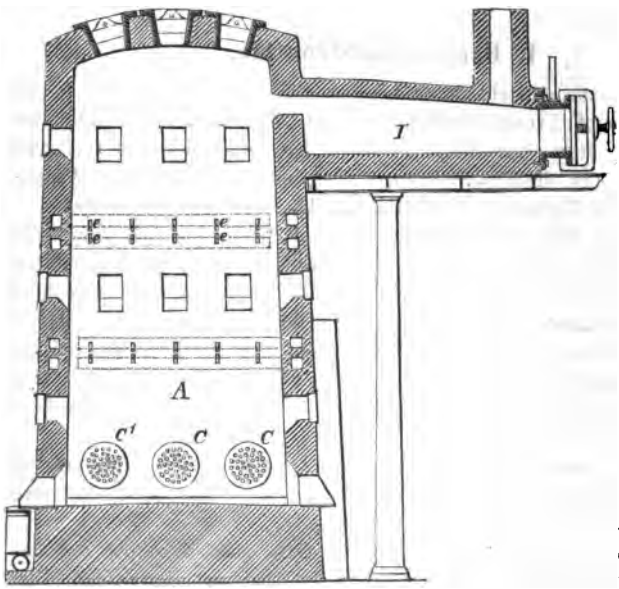
Fig. 52.



Dem im D. P. 30327 beschriebenen Apparat[1]) zur Darstellung von Strontiumoxyd aus Strontiumcarbonat mittelst überhitzten Wasserdampfes hat Leplay folgende Gestalt gegeben. (Fig. 53 und 54; D. P. 37077).

Zur Erhitzung der Dampfüberhitzer *C* und des Zersetzungsofens selbst dienen jetzt Generatorgase, deren Mischung mit Luft zum Teil direct in dem oberen Teil des Zersetzungsofens *A*, zum Teil erst in dem Ofen *B* zum Ueberhitzen des Dampfes zur Verbrennung und dann in den unteren Teil des Zersetzungsofens *A* gelangt. An Stelle der Retorten *N* zum Vorwärmen der Carbonatformstücke ist eine Seitenretorte *I* zum gleichen Zweck angebracht. Um das geschmolzene Hydroxyd durch feine Zerteilung desselben nochmals mit dem überhitzten Wasserdampf in innige Berührung zu bringen und hierdurch die Zersetzung des noch darin vorhandenen Carbonats zu be-

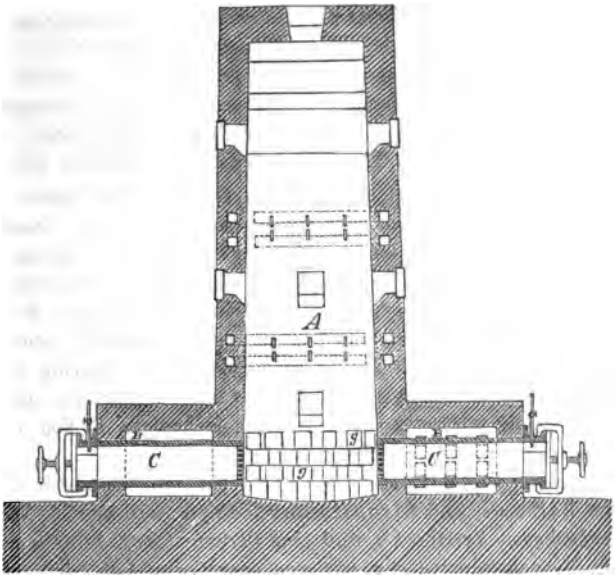
Fig. 53.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 99.

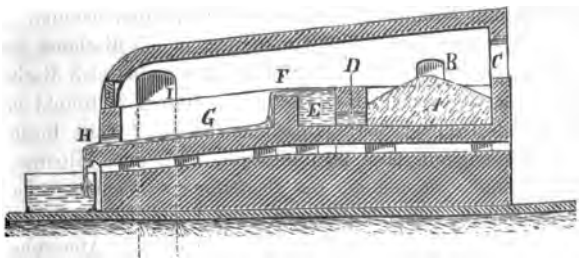
wirken, werden auf dem Boden des Zersetzungsofens *A* perforirte, basische Steine *g g* aufgebaut, durch welche das Hydroxyd hindurchfliesst, während der Wasserdampf von unten hindurchstreicht.

Fig. 54.



Leplay hat noch einen Ofen zur Darstellung von Bariumhydroxyd aus Bariumcarbonat mittelst überhitzten Wasserdampfs angegeben (D. P. 37716.) Das durch Oeffnung *B* eingefüllte Bariumcarbonat wird im hinteren Teil *A* des Ofens von der durch *C* in Gemeinschaft mit überhitztem Wasserdampf einschlagenden Flamme unter teilweiser Zersetzung niedergeschmolzen, fliesst sodann durch Canal *D* nach dem Bassin *E*, aus welchem die Schmelze unter Zurücklassung der mitgerissenen festen Stücke unzersetzten Carbonats in dünner Schicht über die Brücke *F* nach der geneigneten Sohle *G* überfliesst. In dünner Schicht wird sie über die letztere nach dem Abstich *H* geführt. Infolge ihrer Bewegung über die Sohle *G* bietet die Schmelze dem über sie wegstreichenden Wasserdampf nicht nur eine grosse, sondern sich auch beständig erneuernde Oberfläche dar, so dass die Umwandlung des Carbonats in Oxyd in hohem Maasse vervollständigt wird. Der durch *I* abziehende Ueberschuss an Wasserdampf und Heizgasen wird entweder zum Trocknen des Carbonates oder zum Vorwärmen der Verbrennungsluft gebraucht.

Fig. 55.



Auch R. Radot in Paris (Engl. P. 1982 vom 12. Februar 1885) bewirkt die Austreibung der Kohlensäure aus Barium- und Strontiumcarbonat bei verhältnismässig niedriger Temperatur durch Leiten von überhitztem Dampf über die rotglühenden Carbonate. Die Retorte, welche das Carbonat enthält, wird direct erhitzt, und die Wärme wird auf zwei Wegen zu einem Regenerator geleitet. Auf dem einen dient sie zur Erhitzung des oberen Teils der Retorte, auf dem andern zur Erhitzung eines Tiegels, der sich unterhalb der Retorte befindet. Die Verbrennungswärme wird noch zur Erzeugung von Dampf benutzt, welcher in dem Regenerator stark überhitzt wird und dann durch erhitzte Canäle in den Tiegel und weiter in die Retorte tritt.

Nach Radot Engl. P. 5280 vom 28. April 1885 sollen zur Reducirung der Carbonate zugleich Kohlengase und überhitzter Dampf angewendet werden. Die Gase sollen das Material erhitzen und reduciren. Oder man wendet ein wasserstoffreiches Gas an, welches durch seine Verbrennung überhitzten Dampf erzeugt. Auch Kohlenwasserstoff- und Wassergas werden beansprucht. Das Verfahren wird in einem Muffelofen oder einem Flammofen ausgeführt, indem das zu erhitzende Material allmälig dem eigentlichen Verbrennungsherd entgegengeleitet, so dass der Process continuirlich wird. Zweckmässig wird das Carbonat mit kohlehaltigen Stoffen vermischt. (Das Patent bietet nicht viel Neues dar.)

Hugh Lee Pattinson in Felling hat sein Verfahren zur Darstellung von Barium- und Strontiumhydroxyd verbessert. Nach dem früher angegebenen Verfahren[1]) wird eine Barium- (bezw. Strontium-) Sulfidlösung mit Manganhydroxyd gemischt und darauf wird Luft hindurchgeblasen. Es bildet sich Bariumhydroxyd und Bariumthiosulfat. Die hydroxydhaltige Lösung wird vom Schwefel, Manganoxyd und dem Thiosulfat getrennt und zur Krystallisation eingedampft. Nach Extraction des Schwefels wird das rückständige Manganoxyd wieder zur Oxydation benutzt.

Nach dem D. P. 35680 wird nun in die Mischung von Schwefelbarium und Manganoxyd so lange Luft eingeblasen, bis sich Barium als Sulfit oder Thiosulfat auszuscheiden beginnt. In diesem Zeitpunkt enthält die Lösung auf 1 Teil Dreifach-Schwefelbarium (BaS^3) 2 Teile Bariumhydroxyd. Aus dieser Flüssigkeit lässt man letzteres, nach dem Filtriren, auskrystallisiren. Die Krystalle werden in der Centrifuge von anhängender Schwefelbariumlösung befreit. Die Mutterlauge von Dreifach-Schwefelbarium wird eingedampft und durch Glühen in einer reducirenden Atmosphäre wird das BaS^3 in BaS verwandelt. Die Waschwässer aus der Centrifuge dienen dazu, um von neuem Schwefelbarium aufzulösen.

Man kann auch bei der Oxydation der Schwefelbariumlösung das Manganoxyd fortlassen und nur Luft allein verwenden, die zweckmässig vorher durch Kalkmilch von Kohlensäure befreit wird.

E. J. Trachsel in London hat ein Verfahren zur Darstellung von

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 133.

Strontium- oder Bariumhydrat und Strontium- oder Bariumcarbonat aus bekannten Reactionen combinirt. Strontium- (Barium-) sulfat wird durch Glühen mit Kohle zu Sulfid reducirt. Dieses wird mit heissem Wasser ausgelaugt und die heisse Sulfidlösung (heiss, damit kein Strontiumhydrat auskrystallisiren kann) mit zwei oder einem Mol. Aetzalkali versetzt, so dass folgende Reactionen eintreten können:

$$SrS + 2NaHO = Sr(OH)^2 + Na^2S \text{ oder}$$
$$SrS + NaHO + H^2O = Sr(OH)^2 + NaHS.$$

Das Strontiumhydrat krystallisirt während der Zumischung, völlig beim Erkalten aus. Die Schwefelnatrium- bezw. Natriumsulfhydratlösung wird durch Kohlensäure in Carbonat übergeführt, das man als solches gewinnen kann. Oder die Sodalösung wird mit Kalk kaustificirt und die Aetznatronlösung wie vorhin zur Zersetzung von Schwefelstrontium benutzt. Um Strontiumcarbonat zu gewinnen, wird die Sulfidlösung mit Soda zersetzt: $SrS + Na^2CO^3 = SrCO^3 + Na^2S$, und die Schwefelnatriumlösung wird wie vorhin behandelt (Engl. P. 7136/1885).

Im Engl. P. 3406/1886 combinirt Trachsel die Darstellung von Natrium- oder Kaliumcarbonat mit der von Strontium- oder Bariumhydroxyd. Ein inniges Gemisch von Natriumsulfat und Strontium- (Barium-) sulfat und Kohle wird durch Erhitzen reducirt. Die Masse wird dann mit heissem Wasser ausgelaugt. Aus der Lösung krystallisirt Strontiumhydroxyd:

$$Na^2S + SrS + 2H^2O = 2NaHS + Sr(OH)^2.$$

Die Mutterlauge wird weiter eingedampft, worauf beim Abkühlen nahezu alles Strontium- (Barium-) hydroxyd auskrystallisirt. Die jetzt bleibende Lösung von Natriumsulfhydrat wird mit Kohlensäure behandelt. Der dabei entwickelte Schwefelwasserstoff wird entweder in schweflige Säure umgewandelt oder in Schwefel, indem derselbe durch einen „Claus-Ofen" geleitet wird.

Im D. P. 36057 hat Trachsel ein Verfahren zur Reinigung von krystallisirtem Strontiumhydroxyd angegeben. Die Krystalle $Sr(OH)^2 + 8H^2O$ werden in Muffelöfen getrocknet, bis sie nur noch 1 Mol. Wasser (entsprechend 70 Proc. SrO) enthalten. Auch eine Entwässerung bis auf 50 Proc. SrO genügt schon. Hierbei werden färbende Eisenverbindungen oxydirt; Strontiumsulfid wird in farbloses Thiosulfat umgewandelt. Beim Wiederauflösen der Krystalle schlägt das durch die Kohlensäure der Luft gebildete Strontiumcarbonat das Eisenoxyd nieder.

Das im D. P. 30205 beschriebene Verfahren von Wackenroder zur Darstellung von Strontiumcarbonat[1]) beginnt mit der Darstellung von Kaliumsaccharat aus Bariumsaccharat. Es lassen sich auch noch andere Sulfate, wie z. B. Gyps, Bittersalz, schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Ammoniak zur Zerlegung des Bariumsaccharats verwenden, und zwar bei Anwendung von Gyps zum Zwecke der Darstellung von Calciumsaccharaten; bei An-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 101.

wendung der anderen genannten Sulfate zur Darstellung von Magnesia, Thonerde und Ammoniak neben wässeriger Zuckerlösung.

Bei Anwendung von Gyps wird das Bariumsaccharat in Wasser suspendirt und mit einem geringen Ueberschuss von fein gemahlenem Gyps oder präcipitirtem Calciumsulfat ca. 10 Minuten gekocht, wobei sich Bariumsulfat und Calciumtrisaccharat bilden. Nach dem Erkalten kann die Trennung beider Substanzen von einander durch Filtration erfolgen. Die so erhaltene schwach gypshaltige Kalkzuckerlösung ist entweder mittelst Kohlensäure direct auf wässerige Zuckerlösung und kohlensauren Kalk zu verarbeiten, oder man verwendet sie zur Scheidung des Rübensaftes, namentlich in jenen Bezirken der Rübenzuckerindustrie, wo die Beschaffung des Kalksteins mit Schwierigkeiten verknüpft ist, wo hingegen Gyps leichter beschafft werden kann.

Bei Anwendung von Bittersalz, schwefelsaurer Thonerde oder schwefelsaurem Ammoniak setzt man das Sulfat ebenfalls in geringem Ueberschuss zu dem in Wasser suspendirten Bariumsaccharat, kocht kurze Zeit und filtrirt ab. Der Niederschlag besteht entweder aus Bariumsulfat und Magnesia bezw. Thonerde, oder blos aus Bariumsulfat, sofern schwefelsaures Ammoniak angewendet wurde. In letzterem Falle ist das entwickelte Ammoniak in Absorptionsvorrichtungen aufzufangen.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Zuckerlösung enthält überschüssig zugesetztes Sulfat, welches durch Kalkmilch in Gyps und Magnesiahydrat bezw. in Gyps und Thonerdehydrat, bezw. in Gyps und Ammoniak überzuführen ist. (D. P. 35739.)

Das Wackenroder'sche Verfahren zur Darstellung von Barium- und Strontiumchlorid nach D. P. 28062[1]) beruht darauf, dass Bariumcarbonat sich beim Kochen mit wässeriger Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung „in geringem Grade" in Chlorbarium und Calcium- oder Magnesiumcarbonat umsetzt. Diese schwierige Zersetzungsfähigkeit des Bariumcarbonats ist bereits von Karsten, sowie von H. Rose angegeben. Wackenroder hat nun im D. P. 36388 ein Verfahren angegeben, nach welchem die Umsetzung rasch und vollständig erfolgt. Wesentlich dabei ist die Anwendung einer allmälig sich bis zur Trocknung steigernden Concentration des Salzgemisches; sodann eine höhere Temperatur, etwa 200°.

Die Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung wird bis zum Beginn der Zersetzung (Salzsäure-Entwickelung) concentrirt, und sodann wird die äquivalente Menge (am besten präcipitirtes) Bariumcarbonat unter Umrühren zugesetzt. Die aus der Zersetzung der Chloride hervorgehende Salzsäure bedingt nunmehr unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure die Bildung einerseits von Chlorbarium, andererseits von Calciumhydroxyd oder Magnesiumhydroxyd; jedoch ist diese Umsetzung erst eine derart unvollkommene, dass 100 Teile der nunmehr breiig gewordenen Masse ungefähr 38 Chlorbarium,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 100.

36 Bariumcarbonat, 8 Magnesia, 18 Chlormagnesium in der Trockensubstanz enthalten. Um nun den Zweck der Umsetzung vollkommen zu erreichen, hat man lediglich die Temperatur der breiigen Masse noch bis auf etwa 200° zu steigern. Dies geschieht in einem Frittofen unter Umkrücken der Masse, wobei schliesslich eine aus etwa 83 Proc. Chlorbarium und 17 Proc. Magnesia oder Kalk bestehende, ziemlich weisse, poröse Masse resultirt. Durch Extraction dieser Masse mit Wasser erfolgt die Trennung beider Substanzen.

Eine praktische Anwendung des Verfahrens besteht z. B. in der Verarbeitung von Abfalllaugen, die aus Chlorcalcium (wie bei der Ammoniaksodafabrikation) oder aus Chlormagnesium (wie bei der Kalifabrikation aus Carnallit) bestehen. In letzterem Falle trägt man den bei der Schwefelbariumfabrikation durch Reduction von Schwerspat mit Kohle in Flammöfen erhaltenen, in Wasser unlöslichen Rückstand, der der Hauptsache nach aus kohlensaurem Baryt besteht, in die siedenden Abfalllaugen ein, bringt zur Trockne, frittet das Gemisch, extrahirt mit Wasser und erhält auf diese Weise Chlorbarium und Magnesia.

Die Schlempelaugen von der Entzuckerung der Melasse mittelst Strontian, in welche der gesamte Kalkgehalt des angewandten unreinen Strontians übergeht, lassen sich nach dem D. P. 36994 von Rotten dadurch zum grössten Teil vom Kalk befreien, dass man sie heiss mit einer ungenügenden Menge Kohlensäure (Saturationsgas vom Brennen des Kalks oder Strontianits oder Feuergase) behandelt, also fractionirt saturirt. Es fällt ein Niederschlag, welcher vorwiegend aus Calciumcarbonat besteht (bei einem Versuche 85·8 Proc. CaO auf 14·2 SrO) und bei weiterer Saturation erhält man dann ein kalkarmes Strontiumcarbonat (82·4 Proc. SrO auf 17·6 CaO), welches sich umgearbeitet wieder bei der Melasseentzuckerung verwenden lässt. Zum Gelingen der Operation ist die Verdünnung der Lauge auf etwa 15° Brix und die Anwendung eines nicht zu kohlensäurereichen Saturationsgases erforderlich. Man saturirt, bis die Gesamt-Alkalität um die vorher ermittelte Kalkalkalität gesunken ist. Dann wird aufgekocht, worauf der Niederschlag sich gut absetzt und dann abfiltrirt wird.

Durch den Glühprocess, welchem behufs Darstellung von Strontiumoxyd der Strontianit bezw. der Saturationsschlamm der Zuckerfabriken unterworfen wird, ist es bisher nicht gelungen, sämtliches Strontiumcarbonat in das Oxyd zu verwandeln. Nach dem Löschen und Auslaugen finden sich immer noch grössere Mengen von Strontiumcarbonat im Rückstande, von dem durch nochmaliges Glühen nur ein geringer Bruchteil in Aetzstrontian umgewandelt wird, während der grössere Teil infolge Einhüllung durch schmelzende Silicate verhindert wird, seine Kohlensäure abzugeben und den Betrieb als verlorener Rückstand verlässt. A. Wendtland in Frellstedt bewirkt nun die Gewinnung des gesamten, in den Rückständen verbliebenen säurelöslichen Strontians, welcher 38 bis 45 Proc. vom Rückstand und ca. 70 Proc. des Strontianitverlustes ausmacht und aus Strontiumcarbonat, -Silicat und -Sulfid besteht, indem zunächst die Rückstände mit Salzsäure aus-

gelaugt werden, aus der Chlorstrontium-Lösung Kieselsäure, Eisen und Thonerde durch Aufkochen mit Kalkmilch gefällt werden und die nunmehr nur noch Chlorstrontium und Chlorcalcium enthaltende Lauge bis zum Siedepunkt von 110 bis 115° C. eingedampft wird. Beim Abkühlen auf Lufttemperatur scheidet sich das Chlorstrontium in grossen spitzen Nadeln ab, welche von der Lauge durch Abschleudern befreit werden. Die Mutterlauge wird nunmehr bis zu einem Siedepunkt von 119° eingedampft und dann bis auf 15° erkalten gelassen. Die sich nun noch abscheidenden Chlorstrontium-Krystalle sind stark mit Calciumchlorid verunreinigt, von welchem sie mittelst der auf 35° angewärmten Centrifuge gereinigt werden.

Beide Operationen können auch zu einer einzigen vereint werden, indem man sofort bis zu 119° eindampft, nur sind dann die Krystalle weniger compact und schwieriger von Calciumchlorid zu befreien.

Das so erhaltene Strontiumchlorid wird auf bekannte Weise durch Behandeln einer Lösung desselben mit Ammoniak und Kohlensäure in der Kälte in carbaminsaures Strontium und letzteres durch Behandeln mit Wasserdampf in Strontiumcarbonat übergeführt. (D. P. 38013.)

Aus den unter Anwendung von Alkalicarbonat hergestellten Carbonaten der alkalischen Erden kann jenes nicht völlig ausgewaschen werden. Durch schwaches Glühen bis zum Zusammensintern der Masse, ohne dass Kohlensäure ausgetrieben wird, wird, wie C. Heyer in Dessau im D. P. 37597 angiebt, das die Unlöslichkeit der Alkalien bedingende Constitutionswasser entfernt. Aus der geglühten Masse lässt sich das Alkali alsdann durch warmes Wasser quantitativ auslaugen.

2. Kalk und Magnesia.

Die Darstellung von Magnesia durch Glühen von Chlormagnesium geht bei periodischem Betriebe in gewöhnlichen Flammöfen nur unvollkommen vor sich. Das Salzbergwerk Neustassfurt in Löderburg bei Stassfurt benutzt deshalb besondere Oefen, in welchen das Chlormagnesium durch Feuer-

Fig. 56.

Fig. 57.

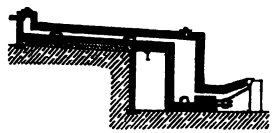
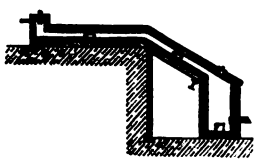


Fig. 58.



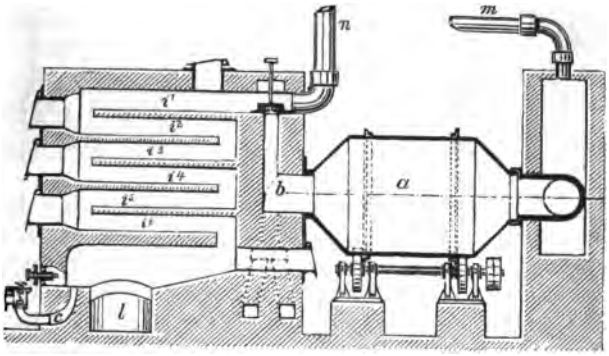
gase unter Einwirkung von Wasserdampf bei continuirlichem Betriebe zerlegt wird. Die Apparate (Fig. 56, 57, 58) sind entweder ein Flammofen mit einer nach der Feuerung zugeneigten Sohle; oder ein wenig geneigter Flammofen in Combination mit einem Schachtofen; oder ein Flammofen mit horizontaler und geneigter Sohle in Combination mit einem Schachtofen. (D. P. 36673.)

Es ist äusserst schwierig und nur mit grossem Aufwand von Feuerungsmaterial zu erreichen, neutrales Chlormagnesium in Salzsäure und Magnesia zu zerlegen, weil das unter der Wärmeeinwirkung zuerst auf der Oberfläche entstehende basische Chlormagnesium wegen seiner geringen Schmelzbarkeit und seines geringen Wärmeleitungsvermögens das noch unzersetzte Chlormagnesium verdeckt und der Einwirkung der Wärme entzieht.

Ad. Voot in Aschersleben hat nun einen Ofen construirt, in welchem diese Zersetzung ermöglicht wird. D. P. 37083, Fig. 59.

Derselbe ist die Verbindung eines Etagenofens mit einem solchen mit rotirender Trommel. Die durch eine Gasfeuerung erzeugten Feuergase streichen zunächst über die Etagen i^6 i^5 u. s. w. durch den ganzen Etagenofen, dann durch Canal *b* in die Trommel *a*, welche mit eingedicktem flüssigen Chlormagnesium gefüllt ist. Nachdem das letztere fest geworden, aber noch lange nicht vollständig zerlegt ist, wird es aus der Trommel entfernt und auf die oberste Etage i^1 des Etagenofens gebracht, von wo es allmälig mittelst Krücken auf die folgenden Etagen i^2 i^3 u. s. w. herabgezogen wird, bis es vollständig zerlegt durch Arbeitstür *l* als Magnesia entfernt wird. Trommel *a* wird nach stattgehabter Entleerung wieder von neuem mit flüssigem Chlormagnesium gefüllt. Die salzsauren Dämpfe entweichen durch Canal *m*, bezw. *n*, wenn der Ofen *a* abgestellt ist.

Fig. 59.

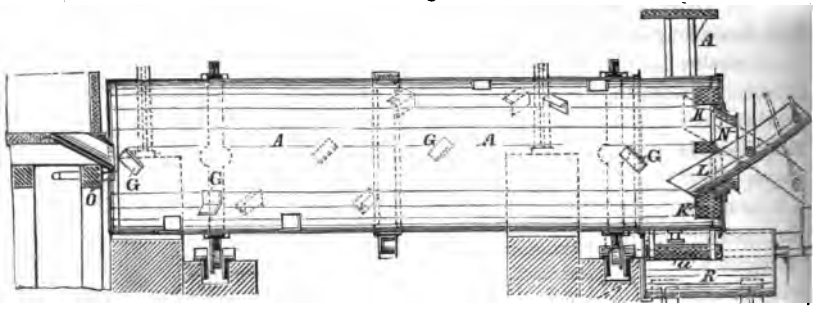


Kommt es bei dem Ofenbetrieb statt auf die Gewinnung von Salzsäure auf die Gewinnung von Chlor an, so darf mit diesem in den Heizgasen keine Kohlensäure aus dem Ofen mit fortgehen, weil die Kohlensäure die Absorption des Chlors durch Kalk hindern würde. Deshalb wird durch die Etagen des Ofens nur glühende Luft getrieben, welche in zwei Regeneratorkammern unter dem Ofen in bekannter Weise zum Glühen gebracht wird.

Ein Kalklöschapparat von Mik in Saaz besteht wesentlich aus einer auf Rollen ruhenden Blechtrommel, welche in Rotation um ihre Achse versetzt wird, und in welcher der nebst dem Wasser an dem einen Ende eingebrachte Kalk durch schraubenflächenartig an der inneren Wandfläche an-

geordnete kurze Flügel nach dem anderen Trommelende befördert wird, wo die Kalkmilch durch eine centrale Bodenöffnung ausfliesst. Der Trommelboden trägt rings um die Ausflussöffnung mehrere Siebkörbe, welche die ungelöscht anlangenden Kalkstücke wiederholt heben und wieder in die Flüssigkeit fallen lassen (D. P. 36867).

Fig. 60.



Der Apparat zur Bereitung von Kalkmilch von S. B. Johnson und C. Hutchinson in Stratford (Engl. 8623/1885) besteht aus einem cylindrischen Gefäss, welches im Innern einen Rost besitzt, ferner ein Rohr zum Zulass von comprimirter Luft, welches mit einem Conus zur Verteilung der Luft bedeckt ist, und ein Auslassventil. Der ungelöschte Kalk wird auf den Rost gebracht, die erforderliche Menge Wasser hinzugegeben und das Ganze mittelst comprimirter Luft wohl agitirt. Fremde Teile und ungebrannter Kalkstein bleiben auf dem Rost zurück und können leicht entfernt werden. Man erhält auf diese Weise eine concentrirte reine Kalkmilch in kurzer Zeit und unter geringem Aufwand von Kraft und Kosten.

Zernikow in Oderberg stellt einen Kunststein folgendermaassen her (D. P. 34862). Aetzkalkpulver wird allein oder im Gemisch mit staubförmigem gelöschten Kalk, zur Herstellung von Kunstsandstein ausserdem noch mit Sand oder Silicaten, in starke Formen gefüllt, worauf innerhalb dieser Formen das Löschen des Aetzkalks bewirkt wird. Dies geschieht dadurch, dass man kurz vor dem Schliessen der Formen Wasser hinzusetzt, oder dadurch, dass man durch kleine Oeffnungen in der Form langsam Wasser oder gespannten Wasserdampf eintreten lässt. Die in Folge des Löschens sich auszudehnen strebende Masse wird daran durch die Form verhindert und dadurch verdichtet. Bei fortgesetzter Behandlung mit Wssserdampf wird angeblich in der Masse des Kunstsandsteins Calciumsilicat gebildet. Durch Aufnahme von Kohlensäure an der Luft erlangen die Steine ihre volle Härte.

Zur Darstellung von phosphorsäurehaltigem Magnesiumcarbonat wird nach M. von Maltzan in Doberan, D. P. 39177, gemahlene Thomas-Schlacke mit einer dem Kalkgehalt entsprechenden Menge Magnesiumcarbonat kalt oder warm behandelt. Dadurch geht der Kalk der Schlacke

in Carbonat über. Es wird nun abermals Kohlensäure eingeleitet, bis das abgeschiedene Magnesiahydrat wieder in Carbonat übergegangen ist.

Man kann auch so verfahren, dass man die Thomas-Schlacke mit Magnesia, gebranntem Dolomit oder Magnesit oder den entsprechen Hydraten mischt und dann Kohlensäure einleitet.

Nach den Angaben von Leuchs zur Darstellung von reinem Calciumphosphat aus natürlichen kalkhaltigen Phosphaten oder Schlacken[1]) ist die Phosphorsäure der natürlichen Phosphate und Schlacken in Laugen von sauren kohlensauren Alkalien löslich, wenn sie an Calcium gebunden ist. Dies ist aber nur bei frei vorhandenem Calciumphosphat der Fall, nicht aber, wenn dieses chemisch mit Silicaten verbunden ist. Um auch diese Doppelverbindung in Laugen von sauren kohlensauren Alkalien löslich zu machen, wird das Schlacken- oder Phosphatmehl in Flammöfen mit 3 bis 9 Proc. Aetzalkalien oder den entsprechenden Mengen neutraler kohlensaurer Alkalien, oder saurer kohlensaurer Alkalien, oder Feldspat oder Wasserglas oder Chilisalpeter geglüht. (D. P. 35119.)

XIX. Thonerde und Alaun.

Wenn man das durch Kohlensäure gefällte Thonerdehydrat in Schwefelsäure löst und die Lösung mit überschüssigem Thonerdehydrat kocht, so wird dieser Ueberschuss nach Zusatz selbst von concentrirter Schwefelsäure nicht mehr aufgelöst. Nach Analysen von K. J. Bayer ist dieser in Säure unlösliche Körper ein basisches Thonerdesulfat von der Zusammensetzung $3Al^2O^3, 2SO^3 + 9H^2O$. Durch langdauerndes Kochen der Verbindung mit Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1·3 bis 1·4 wird ein Teil derselben gelöst, während verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure ohne Einwirkung sind. Durch Kochen einer concentrirten Lösung von Aluminiumsulfat mit überschüssigem essigsäurelöslichem Thonerdehydrat scheint das basische Salz nicht zu entstehen (Chem. Z. 1881, 38).

Um freie Schwefelsäure in Aluminiumsulfat nachzuweisen, empfiehlt Hager, etwa 0·25 g des fein gepulverten Salzes mit einer angewärmten Mischung von 2 Tropfen Gurjun-Balsam und 3 cbcm Essigsäure zu versetzen. Beim Erwärmen bringen Spuren von Schwefelsäure eine hellblaue, grössere Mengen eine dunkelblaue Färbung hervor. Freies Thonerdehydrat wird durch Lösen des Salzes in zwei Teilen Wasser nachgewiesen, wobei jenes eine milchige Trübung verursacht. (Pharm. Centr. H. 7, 440).

Bayer empfiehlt dagegen, zur Prüfung auf freie Säure das Tropäolin 00 und Titriren mit Norm. Natronlauge anzuwenden.[2]) Die erwähnte weiss-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 876. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 140.

liche Trübung ist nach B. nicht freies Thonerdehydrat, sondern entweder Kieselsäurehydrat oder das vorhin beschriebene basische Thonerdesulfat.

Nach Robinson in Glasgow wird zur Darstellung von Alaun Schiefer, Bauxit, Kaolin u. s. w. calcinirt und wie gewöhnlich mit Schwefelsäure behandelt. Das rohe Thonerdesulfat wird zur Neutralisation der freien Säure und Fällung von Verunreinigungen mit Calciumsulfid oder Sodarückstand behandelt. Wenn Alaun erzeugt werden soll, so wird Chlorkalium, bezw. Chlorammonium zugesetzt oder ein Alkalisulfat und Salzsäure. Das vorhandere Eisen bleibt dann als Chlorid in Lösung, während der Alaun auskrystallisirt. Um reines eisenfreies Sulfat herzustellen, muss das Calciumsulfid in geringem Ueberschuss zugesetzt werden. (Engl. P. 150/1886).

Semper in Philadelphia stellt porösen Alaun her, der für die Papierfabrikation besonders geeignet sein soll. Die aus dem Rohstoff erhaltene eisenhaltige Aluminiumsulfatlösung wird mit Bleisuperoxyd oder einem anderen Bleioxyd, oder mit Mangansuperoxyd oder -sesquioxyd oder mit Kaliumpermanganat versetzt, um das Eisen zu fällen. Nach Absetzen des Niederschlags oder Filtriren wird die Flüssigkeit concentrirt und dann mit Natriumbicarbonat versetzt, worauf die Masse blasig wird und nun in Stücke von gewünschter Grösse zerkleinert wird (Ver. St. P. 345604). Nach dem Ver. St. P. 345605 behandelt S. die eisenhaltige Lösung von Thonerdesulfat mit Zink, um das Eisenoxyd zu reduciren und behandelt nun die Lösung mit Natriumbicarbonat wie vorhin, so dass man ein zink- und eisenhaltiges Thonerdesulfat bekommt, das ebenfalls in der Papierfabrikation verwendet werden soll.

Um das Eisen aus Aluminiumsulfat zu entfernen, wenden Hood und Salamon in London Metazinnsäure an. Die concentrirte Thonerdelösung wird erwärmt und zunächst mit Chlorkalk versetzt, um das vorhandene Ferrosalz in Ferrisalz überzuführen. Freie Säure darf nicht vorhanden sein. Deshalb und um das Aluminiumsulfat etwas basisch zu machen, wird ein geringer Ueberschuss von Calciumcarbonat zugesetzt. Dann trägt man die erforderliche Menge Metazinnsäure in feuchtem Zustande ein, und das Ganze wird gerührt, bis eine Probe sich als eisenfrei erweist. Man lässt dann absetzen und zieht die Aluminiumsulfatlösung ab. Wenn Zinn in der Lösung vorhanden ist, so kann man dies durch Schwefelwasserstoff entfernen. Der Niederschlag der eisenhaltigen Metazinnsäure kann wiederholt gebraucht werden, bis er zu viel Eisen aufgenommen hat, um noch wirksam zu sein. In diesem Falle wird derselbe mit starker Schwefelsäure behandelt. Man entfernt die Eisensulfatlösung und wäscht die Metazinnsäure gut aus, worauf sie von neuem benutzt wird.

Für die Türkischrotfärberei und den Baumwollendruck kommen jetzt Alaun und Aluminiumsulfat in so reinem Zustande in den Handel, dass die gebräuchlichen Methoden, das Eisen darin zu bestimmen, nicht mehr genügen. Tatlock schlägt zur Bestimmung dieser geringen Eisenmengen folgendes Verfahren ein, nach welchem noch mindestens 0·0001 Proc. Eisen

im Alaun mit Leichtigkeit und Sicherheit nachgewiesen wird. (J. Soc. Chem. Ind. 1887, 276). 1. Es wird eine Normaleisenlösung bereitet durch Lösen von 8·606 g Eisenalaun $Fe^2(SO^4)^3 . K^2SO^4 + 24\,H^2O$ auf 1 l. Diese Lösung enthält 1 g Fe in 1000 cbcm. 2. Von der zu prüfenden fein gepulverten Substanz wird 1 g in ein Präparatenfläschchen von etwa 30 cbcm Inhalt gebracht. Das Fläschchen hat bei $7^1/_2$, 10 und 20 cbcm je einen Feilstrich. Man setzt 1 cbcm Norm. Schwefelsäure zu und füllt mit Wasser bis zur untersten Marke auf. Durch Schütteln des Probirgläschens in einem Gefäss mit heissem Wasser bringt man den Alaun in Lösung. Nach dem Abkühlen setzt man 0·2 g Ammoniumsulfocyanat (Rhodanammonium) zu und füllt mit Wasser bis zur 10 cbcm-Marke. 3. Man verdünnt nun 1 cbcm der Normaleisenlösung bis zu 100 cbcm. Von dieser verdünnten Lösung bringt man 1 cbcm in ein ähnliches Fläschchen wie das zu 2. gebrauchte, fügt 1 cbcm Normalsäure zu, verdünnt bis zur untersten Marke, setzt 0·2 g Ammoniumsulfocyanat zu und füllt bis zur 10 cbcm-Marke auf. 4. Beide Röhren werden bis zur 20 cbcm-Marke mit Aether aufgefüllt, zugestopft und geschüttelt. Man vergleicht dann die Farben der Aetherlösungen, und wenn diese ungleich sind, so wiederholt man mit grösseren oder geringeren Mengen der Norm.-Eisenlösung den Versuch. Die Reagentien müssen natürlich eisenfrei sein, und der Versuch muss bei möglichst wenig Licht angestellt werden, keinenfalls in directem Sonnenlicht, da dies die rote Farbe des Eisensulfocyanats zerstört. Die ätherische Lösung wird allerdings nicht so leicht gebleicht wie die wässrige, die Farbe kehrt sogar wieder. Bei Anwendung der Aether-Extraction wird das Ferroeisen in Ferrieisen übergeführt, vielleicht infolge Ozonisirung der Luft in der Flasche; wäre dies nicht der Fall, so müsste man Oxydationsmittel anwenden, und diese, besonders Wasserstoffsuperoxyd, würden die rote Farbe zerstören.

Die Oesterreichische Anilinfabrik von Strakosch & Co. und C. O. Weber in Döbling bei Wien hat folgendes Verfahren zur Darstellung von Fluoraluminium bezw. Doppelverbindungen desselben angegeben (D. P. 37079)[1]) Ein Gemenge von Fluorcalcium mit Alkalisulfat und Kohle oder mit Soda wird im Sodaofen geglüht. Das hierdurch gebildete Alkalifluorid wird aus der Rohschmelze durch Wasser ausgelaugt. Die Lauge wird entweder mit der aequivalenten Menge schwefelsaurer Thonerde zusammen zur Trockne verdampft und im Flammofen verschmolzen, oder die Lauge wird mit der aequivalenten Menge Alkalicarbonat und schwefelsaurer Thonerde ebenso behandelt. Im ersteren Falle erhält man Aluminiumfluorid und Alkalisulfat, im letzteren eine eigentümliche, sowol Alkalisulfat als auch Aluminiumsulfat enthaltende Doppelverbindung, schwefelsaures Alkalialuminiumfluorid, die durch Wasser nicht in die Componenten zerfällt. Das Aluminiumfluorid und die Doppelverbindung sind gute Ersatzmittel für den Kryolith in der Milchglas- und Emailglasfabrikation.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 139.

Statistik.

1. Production von Alaun im Deutschen Reich.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product darstellen		Zur Auflösung oder als Einwurf wurde verbraucht in Tonnen zu 1000 kg	Die Production betrug im Laufe des Jahres 1885	
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert (ohne Steuer) in ℳ
a) **Schwefelsaure Thonerde.**					
I. Preussen	3	3	4 328·0	10 562·900	1 014 564
II. Uebrige deutsche Staaten	4	—	3 671·0	9 750·228	869 038
Zusammen Deutsches Reich	7	3	7 999·0	20 313·128	1 883 602
Im Jahre 1884	5	4	8 775·0	16 679·223	1 599 149
b) **Alaun.**					
I. Preussen	4	—	914·0	1 850·790	259 764
II. Uebrige deutsche Staaten	—	6	2 448 0	2 029·001	265 200
Zusammen Deutsches Reich	4	6	3 362·0	3 879·791	524 964
Im Jahre 1884	4	6	2 535·0	4·164·259	565 780

2. Ein- und Ausfuhr von Alaun.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

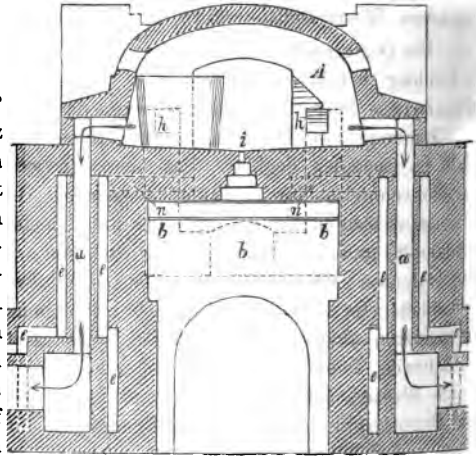
Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
von Alaun (Thonerdealaun), auch gebranntem[1])	4 562	91 752	4 613	78 120

XX. Glas.

1. Schmelzen und Chemie des Glases.

O. Geiler in Blasewitz bei Dresden hat folgenden Glashafenofen construirt (D. P. 36117, Fig. 61). An den Seiten des Gasschmelzofens schliesst sich unmittelbar an den Schmelzraum *A* je eine Reihe von stehenden Röhren *a* an, welche von den abziehenden Feuergasen durchzogen werden und auf jeder Seite in einem schmalen

Fig. 61.

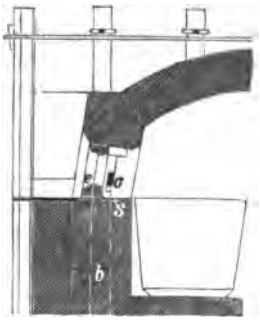


[1]) Darunter auch: Thonsaures Natron, Chloraluminium und künstliche (aus Kyrolith dargestellte) schwefelsaure und essigsaure Thonerde.

Canal *e* stehen, durch welchen die Verbrennungsluft zieht, die auf diese Weise vorgewärmt wird. Der Canal ist von aussen und von innen zugänglich, um eine Reparatur der Röhren bewirken zu können. Die Verbrennungsluft wird unmittelbar nach dem Verlassen des Canals *e* bei *n* den Heizgasen, die durch Canäle *b* zuströmen, zugeführt. Die Flammen treten durch die Oeffnungen *h* an den vier Ecken des Ofens in denselben.

Zur zeitweiligen Erzeugung einer russenden Flamme in den Arbeitsöffnungen hat Otto Hirsch in Friedrichshain, N.-L. folgende Einrichtung an mit Gasfeuerung betriebenen Schmelz-, Trommel- und Anwärmöfen angebracht (D. P. 38658). Ausser den gewöhnlichen zur Gasheizung erforderlichen Canälen sind nach den Arbeitsöffnungen hin besondere Gascanäle *b* angelegt, welche hinter, in der Mitte oder vor dem Arbeitsloch *e* bei *c* münden und mit Schieber *s* versehen sind. Der an dem betreffenden Loche beschäftigte Arbeiter kann dann durch Ziehen des Schiebers *s* sich auf beliebige Zeit eine rauchende und russende Flamme vor und in dem Arbeitsloch erzeugen und dadurch, dass dies im geeigneten Moment geschieht, das Anlaufen des Glases verhindern.

Fig. 62.



Einem von Schwarz auf der Naturf.-Vers. 1886 gehaltenen Vortrage entnehmen wir, dass Gläser von der Zusammensetzung 6 $SiO^2 \cdot RO \cdot R^2O$ in fein gepulvertem Zustande nur wenig von Salzsäure angegriffen werden; es löste sich 0·03 Proc., Gläser 5 $SiO^2 \cdot RO \cdot R^2O$ verlieren schon 1 Proc. Die Schwerschmelzbarkeit steigt mit dem Procentgehalt an Kieselsäure, und Natrongläser sollen nur deshalb leicht schmelzbar sein, weil sie weniger Kieselsäure (65 bis 67 Proc.) als die schwer schmelzbaren Kaligläser (77 Proc. SiO^2) enthalten. — Die Trübungsmittel in venetianischen Gläsern sind wesentlich Antimonsäure und Arsensäure; erstere verflüchtigt sich bei andauerndem Schmelzen und hinterlässt dann ein ungetrübtes Glas. Ein viel besseres Trübungsmittel ist der Kryolith; nur darf man nicht zu viel davon nehmen, weil sich sonst Fluorsilicium-Fluoralkali als störende Glasgalle ausscheidet. — Um zu entscheiden, ob Kupfergläser ihre Farbe einem Gehalt an Kupfer oder Kupferoxydul verdanken, wurde das Glaspulver mit Silbernitratlösung behandelt und die Menge des ausgeschiedenen Silbers, sowie die des in Lösung gegangenen Kupfers bestimmt. Es zeigte sich, dass im Aventurin, im lebrigen Kupferglase und im Kupferrubinglase metallisches Kupfer, in dem stark basischen Hämatinon dagegen Kupferoxydul enthalten ist.

Bei den Libellen oder Wasserwaagen an astronomischen, geodätischen und anderen Instrumenten der Präcisionstechnik zeigen sich oft Störungen in der Bewegung der Luftblase, welche zu empfindlichen Irrtümern bei der Bestimmung von Neigungswinkeln usw. Anlass geben können. Diese Störungen werden durch winzige allmälig sich bildende warzenartige Aus-

wüchse von der Innenwand der Glasröhre veranlasst. Rieth hat an solchen Stellen durch Rotfärbung bei Behandlung mit sehr empfindlich eingestellter Phenophtaleinlösung, sowie durch Nachweis von Kohlensäure im gepulverten Glase festgestellt, dass diese Wärzchen aus Natriumcarbonat bestehen. Es zeigte sich, dass die meisten Gläser, welche mit Hülfe von Natriumcarbonat oder -sulfat hergestellt werden, Spuren dieser Salze enthalten, die der Silicatbildung entgangen sind. Diese Spuren nehmen aus der Libellenfüllung, einem Gemisch von Alkohol und Aether, Wasser auf und vergrössern dadurch ihr Volumen. Als bei hoher Temperatur erschmolzenes böhmisches Glas (Verbrennungsröhren) das längere Zeit mit Salpetersäure digerirt worden war, zu den Libellen genommen wurde, erhielt man Instrumente, die seit mehreren Jahren einen gleichmässigen Gang gezeigt haben. R. empfiehlt, nur solches Glas zu benutzen, dessen Pulver, das ein Sieb von 5000 Maschen auf 1 qcm passirt hat, beim Auslaugen mit Wasser bis zur Erschöpfung höchstens 4 Proc. abgiebt. Gewöhnliches, früher benutztes Glas verlor gepulvert nach 40maligem Behandeln mit Wasser 50 Proc. lösliche Salze, ohne erschöpft zu sein! Böhmisches Verbrennungsröhrenglas verlor bei gleicher Behandlung $2^1/_2$ Proc. (Z. f. Vermessungswesen **16, Heft 10**).

Reinitzer behandelt im Ber. Chem. Ind. Oest. 1886, S. 67 die Mattätzung des Glases. Durch wiederholtes Aetzen mit Lösungen saurer Alkalifluoride werden dunklere Abstufungen in den Tönen des Matt erzeugt. Durch wiederholte Anwendung wässriger Flusssäure auf den mit saurem Fluoralkali geätzten Stellen wird das Matt hell und klar. Unter dem Mikroskop nimmt man auf den geätzten Stellen erhaben liegende Krystalle wahr, die Kieselfluornatrium und Kieselfluorcalcium zu sein scheinen. Die tesseralen Krystalle des Kieselfluorkaliums würden zur Erkennung von Kaliglas dienen können. Da die Krystalle um so kleiner werden, je rascher sie sich bilden, so muss man für feine Aetzungen concentrirte Fluoridlösungen anwenden. Da das Kieselfluorid des Kaliums am schwersten löslich, das des Natriums leichter und das des Ammoniums noch leichter löslich ist, so erhält man die feinste Aetzung durch Anwendung der Lösung von saurem Fluorkalium. Bei Anwendung von Fluorammonium muss man eine gesättigte Lösung benutzen. Wichtig ist die Anwendung der Flusssäure in den Bädern. Dieselbe bewirkt die Vertiefung und Verbreiterung der zwischen den Krystallen bestehenden Zwischenräume. Da diese Furchen auch abgerundet werden, so können sie das Licht nicht so zerstreuen wie scharfkantige Aetzungen. Dies erklärt das durch Flusssäure bewirkte Klarätzen mattgeätzter Stellen.

Wenn die Zusammensetzung des Glases (näherungsweise) durch die Formel $R^2Si^3O^7$ ausgedrückt wird, so findet die Reaction statt

$$R^2Si^3O^7 + 4F^2HNa + 10FH = SiF^6R^2 + 2SiF^6Na^2 + 7H^2O.$$

Die grosse Menge freier Flusssäure, welche nach dieser Gleichung zugegen sein muss, kann leicht schädlich wirken; es ist deshalb vorteilhaft,

die Neutralisation der Basen auf eine andere Säure, z. B. Essigsäure, zu übertragen. Man hat dann die Reaction

$$R^2Si^3O^7 + 9\,F^2HNa + 5\,C^2H^4O^2 =$$
$$SiF^6R^2 + 2\,SiF^6Na^2 + 5\,C^2H^3NaO^2 + 7\,H^2O.$$

Dies entspricht einem Aetzbad von 30 Tln. Flusssäure (50-proc.), 17 Tln. Natriumacetat, 9 Tln. calcinirter oder 23·4 kryst. Soda.

Gasförmige Flusssäure liefert sehr ungleichmässige Mattirungen und ist höchstens zum Einätzen von Linien, nicht von Flächen, zu verwenden. Bei Anwendung eines Gemisches von Flussspat und Schwefelsäure muss letztere wie 1:4 verdünnt sein und bei einer Temperatur von 30—40° angewendet werden. Hierbei entstehen, wie der mikroskopische Befund zeigt, keine Krystallätzungen, sondern um die Flussspatkörnchen bilden sich durch Einwirkung der entstandenen wässrigen Flusssäure Furchen oder bei völliger Zersetzung des Flussspatkornes rundliche Mulden.

2. Formgebung und Verzierung.

In Pittsburgh wird Fensterglas durch Auswalzen eines Glasballens hergestellt. Die Walzen sind hohl und werden mittelst natürlichen Gases, das durch die hohle Achse eingeführt wird, gleichmässig erhitzt. Die gewalzte Glastafel kommt aus den Walzen auf eine eiserne Platte, die ebenfalls durch Naturgas erhitzt wird, und gelangt dann direct in den Kühlofen. — Ferner wird in Pittsburgh mittelst eines von Bailey erfundenen Apparats Fensterglas mittelst comprimirter Luft erblasen,[1]) wodurch 5 mal mehr Glas fabricirt werden soll, als nach der gewöhnlichen Methode (Oil, Paint and Drug Rep. Juli 1886; Chem.-techn. Centr.-Anz. 1886, 691).

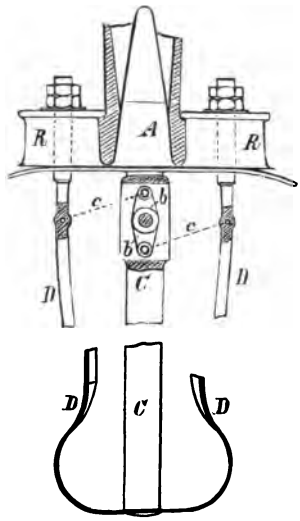
Edward Walsh jr. in St. Louis hat zum Walzen von Tafelglas die Walze *b*, welche die Glasmasse auf der Tafel *a* walzt, fest mit den Zahnrädern *d* verbunden, welche durch Handrad gedreht werden und mit an der Maschine befestigten Zahnstangen *e* im Eingriff stehen. Die Zahnräder *d* haben einen grösseren oder kleineren Durchmesser als die Walze *b*. Aus diesem Grunde wälzt sich die Walze mit Gleiten auf der Glasmasse ab und erzeugt eine hohe Politur und eine unregelmässig gewellte Oberfläche (D. P. 38662).

Fig. 63.

Paul Thusius in Magdeburg hat die Glasmacherschere mit Einrich-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 108.

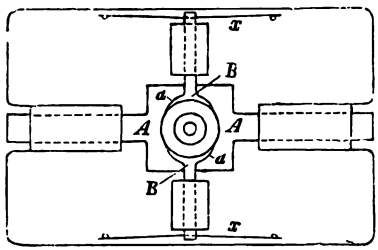
Fig. 64.



tungen versehen, durch welche die beiden Rollen *R* (Fig. 64) stets in gleichem Abstande von dem Dorn *A* gehalten werden. Es wird dadurch vermieden, dass die Rollen *R* beim Ausarbeiten der Flaschenmündung vom Arbeiter durch einen ungleichen Druck auch in ungleicher Entfernung von *A* gehalten werden und der Flaschenmündung eine unrunde Form geben. Es sind für den angeführten Zweck mehrere Einrichtungen angegeben, von denen die gezeichnete aus einem an dem Stab *C* drehbaren gleicharmigen Hebel *bb* besteht, dessen Enden durch Stangen *c* mit den Scherenteilen *D*, an welchen die Rollen *R* sitzen, verbunden sind (D. P. 38181).

Thusius hat ferner einen Apparat zum Pressen von Flaschenköpfen angegeben. Zum Pressen des um den Flaschenhals gelegten Glasringes dienen die Pressbacken *A* und *B*, welche übereinander greifen. An den übereinander greifenden Seiten *a* sind die Backen *B* keilförmig zugespitzt, so dass sie beim Zusammendrücken der Backen *A* sich gleichmässig dem Mittelpunkt nähern und auch bei etwas verschiedener Dicke des Glasringes demselben eine annähernd runde Form ohne Nahtbildung geben. Entfernt man die Backen *A* von einander, so werden die Backen *B* durch die Federn *x* nach aussen gezogen (D. P. 36463).

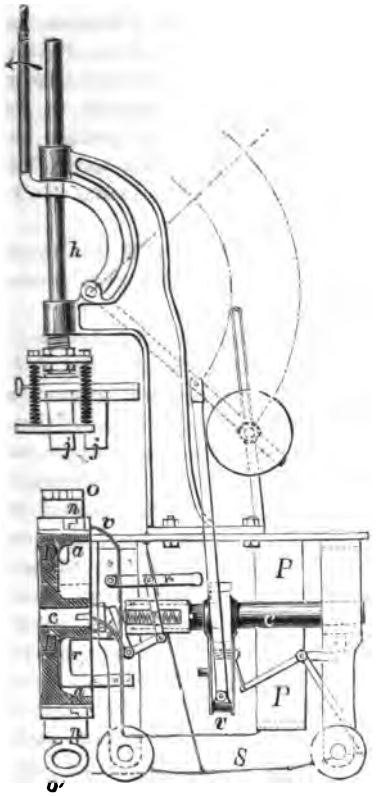
Fig. 65.



Die Glaspresse von Imgrund in Radeberg, Fig. 66, hat eine polygonale, um eine horizontale Achse *c* drehbare Scheibe *D*, auf welcher eine Anzahl Formen *n*, und zwar im vorliegenden Falle deren acht, befestigt sind. Die Scheibe *D* wird durch ein Schaltwerk ruckweise um $^1/_8$ gedreht, so dass nacheinander je eine Form unter den Pressstempel *j* kommt. Es sind mehrere Pressstempel *j* verschiebbar oder drehbar an der auf- und abzubewegenden Stange *h* befestigt, von denen jeder in die Arbeitsstellung gebracht werden kann. Diese Einrichtung dient dazu, um den nicht verwendeten Stempel zu kühlen oder um verschiedenartig gestaltete Stempel abwechselnd benutzen zu können. Die Formen haben einen durch Scharnier angelenkten Deckel *o*, der von selbst aufklappt, sobald die Form nach unten gerichtet ist. In dieser Lage wird dann auch der Formboden *a* durch eine Curvenplatte *r* nach unten bewegt und dadurch der Glasgegenstand aus der

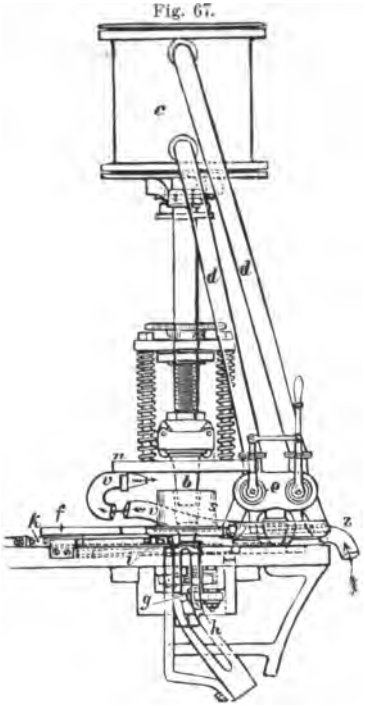
Form herausgedrückt. Er fällt auf eine Platte *S*, welche hin- und herschwingt und dabei den aufgefangenen Gegenstand zur Seite transportirt. Mit der Presse ist eine Pumpvorrichtung *P* verbunden, mittelst welcher Wind durch die Röhre *v* zum Kühlen über oder in die Pressformen getrieben wird, wenn diese das noch heisse Pressstück enthalten (D. P. 38764).

Fig. 66.



Bei der durch comprimirte Luft betriebenen Glaspresse von Fischer-Brill in Leipzig sitzt der Pressstempel *b* an einem in dem Cylinder *c* sich verschiebenden

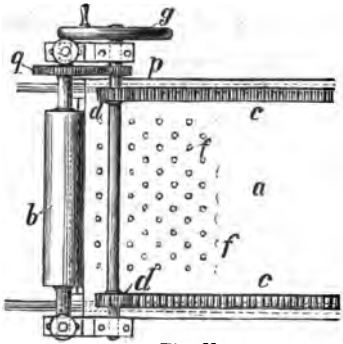
Fig. 67.



Kolben, der durch comprimirte Luft getrieben wird. Die Luft leitet man durch die Röhren *d* über oder unter den Kolben. Die Umsteuerung wird mittelst des Doppelhahnes *e* bewirkt. Die comprimirte Luft tritt durch Rohr *s* ein; die Auspuffluft wird durch Rohr *v* gegen die Form *s* und den Stempel *b* geleitet, um diese zu kühlen. Die Formen *s* befinden sich auf einem sich drehenden Tische *f*, der ruckweise durch ein Schaltwerk bewegt wird. Das Schaltwerk wird durch einen Hebel *g* bewegt, der durch eine mit dem Pressstempel auf und abgehende Schleife *h* bethätigt wird. In Einschnitte des Tisches greift ein federnder Arretirungshebel *i*,

um den Tisch beim Pressen festzuhalten und eine genaue Einstellung zu sichern. Der Hebel wird vor dem Schalten aus dem Einschnitt herausgehoben. Eine Bremse verzögert die Bewegung des Tisches vor dem Einklinken des Arretirungshebels. Beim Drehen des Formtisches werden durch Emporheben des Formbodens die gepressten Gegenstände aus der Form herausgehoben. *n* ist eine federnde Platte, die sich vor dem Pressen auf die Form legt. (D. P. 38906).

Fig. 68.

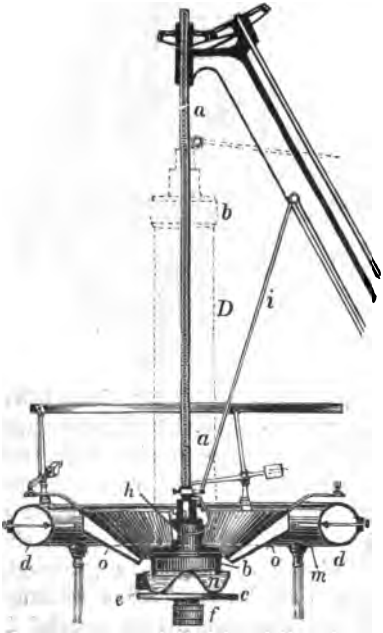


Trassl in Oberwarmensteinach bei Bayreuth hat ein Verfahren zur Herstellung von durchlochten Perlen angegeben, bei welchem entweder Glas in Formen gegossen, oder Glasstaub in die Formen gedrückt und durch Erhitzen der Form geschmolzen wird. Der untere Teil der Form enthält die Lochstifte (D. P. 34724).

Groll in Frankfurt a. M. hat seinen Apparat zum Zerschneiden von Perlen verbessert (D. P. 35210).

Zur Herstellung von durchlöcherten Glasscheiben wird nach dem D. P. 35848 der Société Appert frères in Clichy-la-Garenne, Seine, die Glasplatte in noch weichem Zustande auf einer mit Erhöhungen *f* versehenen Platte *a* (Fig. 68) durch eine glatte Rolle *b* oder Platte so gepresst, dass die Glasplatte fast völlig durchlöchert wird, aber über den Löchern dünne Glashäutchen stehen bleiben, welche entfernt werden. Die Platte *a* wird mittelst des Rades *g*, der Triebe *d* und der Zahnstangen *c* unter die Rolle *b* geschoben, welche ihrerseits durch die Räder *p q* angetrieben wird. Man kann auch eine glatte Unterlage benutzen und die Pressrolle oder Pressplatte mit Erhöhungen versehen.

Fig. 69.

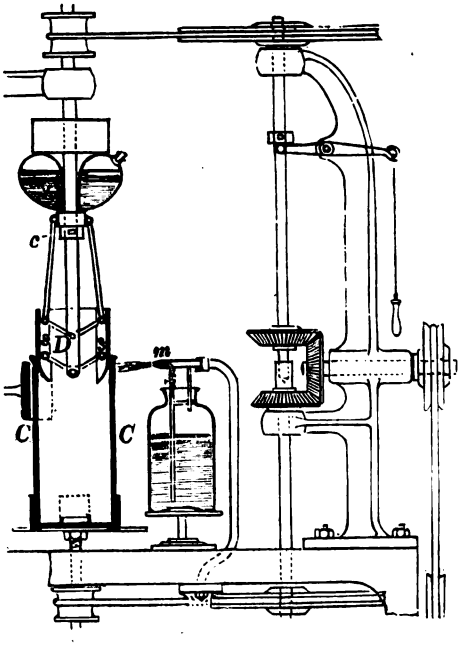


Eine von Oppermann in Charleroi angegebene Maschine dient zum Ziehen von massiven oder hohlen Glascylindern, von Prismen oder Glastafeln mittelst eines Körpers (der Form) aus einem Gefäss, welches flüssiges Glas enthält. Die Fig. 69

stellt eine Maschine zum Ziehen von Cylindern *D* dar; sie besteht in der Hauptsache aus einer Hebevorrichtung *a*, durch welche die Form *b* vertical bewegt wird, und einem Tisch *e*, welcher das Gefäss mit dem flüssigen Glase *n* trägt. Die Form *b* wird aus dem Glase *n* herausgehoben. Zum Kühlen des herausgehobenen Glases dient eine Kühlvorrichtung, bei welcher die zur Kühlung notwendige Luft von einem um den Tisch gelegten Rohr *d* aus durch Düsen *m* gegen den Glas-Cylinder etc. strömt und durch einen in verticaler Richtung verstellbaren Kegel *o* entsprechend geführt wird. Das Abschneiden der fertigen Cylinder geschieht oben und unten je mittelst eines an einem Arm sitzenden Diamanten; der eine Arm ist an der Form *b*, der andere Arm an der Säule *f* drehbar. Die massiven oder hohlen Glascylinder, Prismen oder Platten werden anstatt durch Anblasen von Luft oder anderen Gasen auch durch Berührung mit festen Körpern abgekühlt. Falls die Cylinder hohl sind, werden Luft oder andere Gase in dieselben durch Ansaugen oder durch Pressung eingeführt. Die Luft strömt entweder durch Ventil *h* oder durch Leitung *i* ein. (D. P. 36214.)

M. V. Schiltz in Köln a. Rh. hat ein Verfahren und einen Apparat zum Kalibriren von Glascylindern angegeben (D. P. 38179; Fig. 70).

Fig. 70.



Kalte Glascylinder werden unter schneller Umdrehung von Strecke zu Strecke mittelst einer seitlichen Feuerung fortschreitend bis zum Erweichen erwärmt und von innen durch einen nach zwei oder mehr Richtungen mit verstellbaren Armen versehenen, oder durch einen sich umdrehenden Ausweiter während der Umdrehung cylindrisch erweitert. Der zu diesem Verfahren dienende Apparat gleicht einer in senkrechter Achse construirten Doppeldrehbank, auf welcher sowol der Glascylinder *C*, als auch der Ausweiter *D* unter Umdrehung gegen und von einander in der Achsenrichtung verschoben werden können, während der Glascylinder durch eine seitliche Flamme *m* erweicht wird. Der Ausweiter, welcher auf die Innenfläche des Glases wirkt, ist mit zwei oder mehr Schalen *s*, die stets einander parallel

bleiben, aber in ihrer Weite nach entgegenstehenden Richtungen verstellbar sind, versehen; diese Verstellung der Schalen wird durch eine Belastung *L* selbstthätig bewirkt, aber durch eine Hülse *c* begrenzt. Das Verfahren lässt sich auch zum Kalibriren von Cylindern unter Benutzung der ersten Schmelzhitze des Glases am Glasofen benutzen, wobei wiederum der Glascylinder *C* oder der Ausweiter *D* oder beide um dieselbe senkrechte Achse gedreht werden, und der schon heisse Cylinder durch einen in zwei oder mehr Richtungen verstellbaren Ausweiter *D*, dessen Schalen *s* stets einander parallel bleiben, ausgeweitet wird.

Dorhring in Leipzig stellt Röhren her, die von der durchströmenden Flüssigkeit nicht angegriffen werden, indem eine innere Röhre von Glas mit Papierschichten umwickelt wird, welche durch Holzcement oder ein anderes ähnlich wirkendes, zwischen je zwei benachbarten Papierbogen eingebrachtes Klebmaterial zu einem festen Ganzen verbunden werden. D. P. 36666 bringt eine Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens.

Salin-Radirung nennt Hauffe in Dresden eine neue Art der Verzierung von Spiegeln. Ein mit Silber belegtes und mit Mennige-Anstrich versehenes Glas wird auf der Rückseite (Mennige-Anstrich) mit einer Grundirung, bestehend aus Gummiarabicum, Gelatine, Bleiweiss und Wasser bestrichen. Wenn der Grund vollständig trocken ist, bringt man die Zeichnung in Abziehfarbe, die als Deckmittel für die bleibende Grundirung dient, mittelst nassen Schwammes darauf und lässt dann trocknen. Darauf wäscht man die Fläche mit lauem Wasser leicht ab und lässt die Platte wieder gut trocknen. Dann entfernt man das Deckmittel der Zeichnung mit Nitrobenzol; es zeigt sich nun die grundirte Zeichnung. Sodann wird der Mennige-Anstrich mit Alkohol, welcher die Zeichnung nicht angreift, entfernt. Die nun blossgelegte Silberschicht wird durch Scheidewasser weggeätzt (D. P. 36663).

Um Mattgold oder Mattlüster auf Glas, Porcellan u. dergl. zu erzeugen, wird nach dem D. P. 36001 der Ilmenauer Porcellanfabrik die Glas- oder glasirte Fläche zunächst mit einer Metallfarbe bestrichen. Diese besteht aus Mennige, Quarz, Borax und einem färbenden Metalloxyd, und wird mit Damarlack angerieben. Wenn dieser Ueberzug trocken ist, so wird die Zeichnung darauf mit gefärbtem Nelkenöl aufgemalt. Nach einigen Minuten wischt man das Oel ab, wobei man auch die darunter liegende Mattfarbe fortnimmt. Diese Operation wird als „Aussprengen" der Zeichnung bezeichnet. Hierauf wird die Mattfarbe in Muffelfeuer eingebrannt. Der Gegenstand wird nun in sehr verdünnte Flusssäure (1 l Wasser und 3·75 *g* starke Flusssäure) eingelegt, oder die decorirte Fläche wird damit bestrichen. Hierdurch wird die Mattfarbe fortgeätzt. Wird dann die zu decorirende Fläche mit Glanzgold oder Glanzlüster bestrichen und dieser Ueberzug im Muffelfeuer eingebrannt, so zeigt er sich matt an den Stellen, von welchen die Mattfarbe fortgeätzt worden ist, und sonst glänzend. Das Mattgold hat einen hellen Ton und ist so dauerhaft, wie das zugleich erzeugte Glanzgold.

Um Glas zu vergolden, reinigt Pratt dasselbe zunächst mittelst Chlorzinns und giesst dann eine Lösung von 3 Tln. Goldchlorid, 1 Tl. Natriumhydrat und verdünntem Glycerin und Mannit darauf. Der Goldüberzug erhält noch einen schützenden Silberüberzug, der mit der gewöhnlichen Versilberungsflüssigkeit erzeugt wird (Engl. P. 12014/1885).

Stacey Shirley in New-Bedford, Mass., benutzt den Umstand, dass Gold unter dem Einfluss verschiedener Wärmegrade sich mit gewissen Metallverbindungen, wie Uranoxyd, Chromoxyd, Kupferoxyd, vereinigt, um verschiedene Farbtöne auf Glas, besonders opalescirendem, zu erzeugen. Die Gegenwart von Thonerde scheint dabei erforderlich zu sein (Engl. P. 8023/1886).

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an grünem und anderem naturfarbigen gemeinen Hohlglas (Glasgeschirr) . .	7 507	535 666	2 697	526 222
„ weissem Hohlglas, ungemustert etc. mit Ausnahme der Uhrgläser . . .	4 422	132 476	3 322	113 111
„ Fenster- und Tafelglas, grün, halb und ganz weiss, ungeschliffen etc. .	13 219	29 729	10 388	36 250
„ Spiegelglas, roh, ungeschliffen . .	29 827	2 189	30 497	4 143
„ Tafel- (Fenster-) und Spiegelglas, geschliffen etc. mit Ausnahme des belegten	719	26 899	666	28 355
„ Tafel- (Fenster-) und Spiegelglas, belegtem aller Art	955	36 381	937	30 095
„ gepresstem, geschliffenem, polirtem, abgeriebenem etc. Glas mit Ausnahme der Uhrgläser etc.	4 267	28 530	4 328	27 066
„ farbigem und bemaltem etc. Glas mit Ausschluss der ungefassten Brillengläser und Lorgnons	6 180	6 351	6 284	6 006

XXI. Thonwaaren.

1. Rohmaterialien, Vorbereitung derselben.

Für die Bildung der Thone interessante Beobachtungen hat Kosmann, Thonind. Z. 1886, S. 198, bei Untersuchung des Torfbeckens von Warmbrunn gemacht; er hat gefunden, dass unter dem Torf eine Thonschicht, darunter eine Geröllschicht und unter dieser wieder eine Thonschicht liegt, deren Oberfläche mit einer schwachen Torfschicht bedeckt ist. Ein drittes Thonlager ist ferner der Torfmasse eingelagert. Die Thonsubstanz in den Thonen beträgt nach unten zu zunehmend 52·9, 60 und 61·2 Proc.

Sie ähneln in ihrer Zusammensetzung den älteren Thonen und, da sie höchst wahrscheinlich eine alluviale Bildung sind, so zeigen sie, dass auch in der allerneusten Periode Thonlager entstehen. Die Lager sind übrigens nur 15 bis 30 cm mächtig, und die Thone sind technisch nicht wertvoll.

Kosmann, feuerfeste Materialien aus dem Steinkohlengebirge bei Radowenz in Böhmen, Thonind. Z. 1886, S. 288.

Löthain-Meissener Thone aus den Gruben von H. Rühle in Cölln bei Meissen hat Seger untersucht, Thonind. Z. 1886, S. 441. Ein als „Hafenmaterial" bezeichneter Thon enthielt 74·3 Proc. Thonsubstanz, 25·7 Quarzpulver und Spuren von Feldspathresten. Der Thon enthält 45·7 SiO^2, 38·6 Al^2O^3, 1·6 Fe^2O^3, 0·1 CaO, 0·7 K^2O u. Na^2O, 12·3 Wasser und organische Bestandteile. Der Thon ist fett und plastisch; er brennt sich etwas gelb, ist aber sonst sehr feuerfest. Bei controlirter Platinschmelzhitze hatte der daraus geformte Kegel seine Form erhalten, war dicht, leise glasirt; die Kanten begannen sich etwas abzurunden.

Nach Seger, Thonind. Z. 1886, S. 170, ist ein sich weissbrennender, plastischer Thon derselben Provenienz als höchst feuerfest zu bezeichnen.

Nach Thonind. Z. 1886, S. 210, wird durch das beim Brennen des Quarzes erfolgende Auflockern das Feinmahlen sehr beschleunigt. Das spec. Gew. verringert sich beim Brennen, das Volumen vergrössert sich entsprechend, der Quarz wird undurchsichtig, zerklüftet und lässt sich mit der Hand zerreiben. Mahlt man gebrannten und ungebrannten Quarz gleiche Zeit lang, so erweist sich der erstere als feiner gemahlen und man kann von ihm bedeutend weniger einer Steingutmasse zusetzen. So eignete sich für eine Glasur von der Zusammensetzung 0·5 Na^2O; 0·5 BaO; 0·1 Al^2O^3; 0·5 B^2O^3; 2·7 SiO^2 eine Steingutmasse aus 30 Proc. Thonsubstanz, 65 Proc. ungebranntem Sand, 5 Proc. Feldspath bezw. aus 50 Proc. Thonsubstanz, 45 Proc. gebranntem Quarz, 5 Proc. Feldspath. Wurde in beiden der Gehalt an Sand resp. Quarz erhöht, so trat Absprengen der Kanten, wurde er verringert, so trat mit der Zeit Haarrissigkeit ein. Durch das Brennen des Quarzes bezw. das dadurch ermöglichte feinere Mahlen spart man an Quarz und kann ein an Thon reicheres Steingut, welches besser ist und weniger leicht zerspringt, herstellen. Der Thon ist auch in der Regel billiger als Quarz. Ueberdies arbeitet man beim Brennen quarzärmerer Massen sicherer, da bei diesen die Temperaturen, bei welchen die Geschirre durch zu schwachen Brand haarrissig und durch zu starken Brand kantenabsprengend werden, viel weiter auseinanderliegen, als bei Massen mit höherem Quarzgehalt. Man thut daher gut, auch den Sand vor dem Mahlen zu brennen, was man bewirken kann, wenn man ihn mit wenig Thon anmacht, Ziegelsteine daraus formt, sie möglichst scharf brennt und dann fein mahlt.

Ueber das Schwellen des Quarzes beim Brennen hat Cramer, Thonind. Z. 1886, S. 355, eingehende Versuche angestellt und gefunden, dass das spec. Gew. des Sandes bei der Temperatur des Gar-

brandes von Berliner Porcellan und 20—22stündigem Brennen sich nur von 2·66 auf 2·59 verringert und dass dasselbe erst nach 10 Bränden auf 2·40 zurückgeht (amorph. Kieselsäure hat ein spec. Gew. von 2·2). Beim einmaligen Erhitzen des Sandes auf noch höhere Temperatur ging das spec. Gew. auch nur auf 2·55 zurück. Der einmal geglühte Quarz enthielt 41·2 Proc. amorphe (in Aetzkali lösliche) Kieselsäure, der zehn Mal gebrannte 70·0 Proc. amorphe Kieselsäure.

Brink und Hübner in Mannheim bringen einen neuen Zerkleinerungsapparat in den Handel, der Sectorator genannt wird (D. P. 30477). Er unterscheidet sich von dem Blake'schen Steinbrecher dadurch, dass der bewegliche Backen convex ist und nicht einfach auf- und zuklappt, sondern dadurch, dass der Drehpunkt etwas nach aussen und zwar hinter der Mitte der Rückseite liegt, sich zugleich etwas gegen den festen Backen verschiebt. Der Steinbrecher liefert das Material in einer Feinheit, wie es zur weiteren Verarbeitung auf Mahlgängen notwendig ist.

Breuer & Co. bauen Zerkleinerungsmaschinen (Brechwerke), bei welchen eine Verunreinigung der Porcellanmasse dadurch ausgeschlossen wird, dass die Brechbacken innen aus Quarz bestehen, Sprechs. 1886, 693.

Freygang in Eutritzsch hat den rotirenden Trocken- und Zerkleinerungapparat[1]) für Thon und ähnliches Material nach D. P. 34868 durch einen neuen Antrieb der Trommel verbessert und umgiebt nach D. P. 37512 die Trommel, um sie anstatt mit Feuerabzugsgasen und heisser Luft mit Wasserdampf heizen zu können, mit einem Dampfmantel. Dieser Mantel kann aus einer grösseren Zahl von Heizkörpern bestehen, die unter einander communiciren. Die Heizung kann ferner dadurch bewirkt werden, dass man den im Innern des Apparates vorhandenen cylindrischen Rost aus Rohren construirt, in welche Dampf eingeleitet wird.

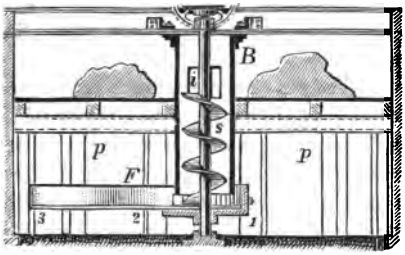
Zur Anwendung des Schönn'schen Schlämmapparates empfiehlt Holthof den gebogenen tiefsten Teil mit Quecksilber soweit anzufüllen, dass das in beiden Schenkeln darüber stehende Wasser kaum mehr in Verbindung steht. Durch die fortwährende Bewegung des Quecksilbers trennen sich die Thonteilchen bei geringerem Wasser- und Zeitverbrauch viel schärfer. (Z. anal. Chem., Thonind. Z. 1886, S. 190.)

Schmidth in Kopenhagen baut nach D. P. 38178 Schlämmeinrichtungen, die eine zweckmässige Aufhängung der Eggen zeigen und bei denen ein interessantes Arbeits-Verfahren zur Anwendung kommt, um in continuirlicher Weise den Sand abzuscheiden und zu gewinnen. Das Schlämmbassin ist mit zwei mit Rührwerken versehenen Sandwaschbassins und mit einem zwischen diesen liegenden Sandsammelbassin verbunden. Abwechselnd wird nun der in dem einen Sandwaschbassin abgesetzte Sand in das Sammelbassin geschlämmt, das Wasser von hier in das Schlämmbassin und die Schlämme aus diesem in das andere Bassin geleitet, um dort den Sand abzusetzen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 155.

Schlämmmaschinen mit senkrecht stehender Schleuderachse, Fig. 71, werden von W. Gutsche in Grätz, Posen, nach D. P. 36378 folgendermaassen eingerichtet. Das zu schlämmende Material wird zugleich mit dem Schlämmwasser durch die Oeffnung *i* in das centrale Rohr *B* eingefüllt. In diesem Rohr dreht sich die Schnecke *s*, auf deren Achse auch zwei Schaufeln *F* befestigt sind. Die Schaufeln haben einen L-förmigen Querschnitt und umfassen das unten offene Zuführungsrohr unten und seitlich, indem sie zunächst etwa von 1 bis 2 nach einer Spirallinie gebogen sind; von 2 bis 3 laufen die Schaufeln *F* radial. Die Mittelwelle kann in dem einen oder anderen Sinne umlaufen. Beim eigentlichen Schlämmprocess dreht sie sich rechts herum; das zu schlämmende Material tritt unten aus dem Rohr *B* aus und wird durch die Schaufeln *F* gegen die mit Pfeilern *p* besetzte äussere Wand des Schlämmbassins geworfen. Haben sich dann in dem Bassin viel grobe, nicht abschlämmbare Stoffe angesammelt, so hört man mit der Zufuhr des Schlämmmaterials auf und lässt die Maschine links herum laufen. Hierbei werden die groben Stoffe nach der Mündung des Rohres *B* geschoben und von der Schnecke *s* bis vor die Oeffnung *i* gehoben, von wo aus sie entfernt werden.

Fig. 71.



Nach Thonind. Z. 1886, S. 472, 492 ist der Transport von Thonbrei zur Ziegelfabrikation mittelst Pumpen und Rohrleitungen in England schon seit einigen Jahren im Gebrauch.

2. Porcellan, Steingut, Steinzeug, Fayence, Töpfergeschirr.

a) **Allgemeines, Massen.** Ueber die Vorsichtsmaassregeln gegen Bleivergiftungen in Töpfereien verbreitet sich der Bericht der Gewerbe-Inspectoren Oesterreichs, Thonind. Z. 1886, S. 15.

Das Vaterland des Seladon-Porcellans ist nach A. B. Meyer, Sprechsaal 1886, 748, China. Man findet es von Alters her sehr verbreitet und zwar besonders in Apfelgrün mit einem rotbraunen Ring auf der Unterseite. Das Seladon-Porcellan ist teilweise dem Nephrit sehr ähnlich. Die Fabrikation beginnt in China 1127 und scheint mindestens seit 1644 erloschen zu sein. Als Fabrikationsorte werden nur Lung-ch'üan-hsien bei Wen-chow, Provinz Chekiang, und das nicht weit davon gelegene Ch'u-chou-fu genannt. Ein Teil der Seladons ist craquelirt.

Seger, Thonind. Z. 1886, S. 287 macht Mitteilungen über Scherben und Glasur von persischen Fayencen, die von Dr. Riebeck mitgebracht sind. Eine daselbst verwendete schön türkisblaue undurchsichtige Glasur wurde nachgeahmt durch Schmelzen von 44 Tln. Quarz, 36 Tln. Aescher, 5 Tln.

Kupferoxyd, 12 Tln. calcinirter Soda und 8 Tln. Salpeter. Der Aescher wird durch Calcination von 24 Tln. Blei und 8 Tln. Zinn gewonnen.

Jensch (Ber. 19, S. 2850), hat die chemische Zusammensetzung germanischer Urnen aus der Provinz Brandenburg untersucht.

b) **Glasur und Verzierung.** Nach Müller jun. in Schöneberg bietet das Verfahren, glasirtes Porcellan in der Muffel mit erhabenem Email zu versehen, die Schwierigkeit dar, dass sich die Emails mit der Glasur verbinden, diese zum Schmelzen bringen und nun, da sie keine feste Unterlage haben, ineinander fliessen. Um dies zu verhindern, will Müller nach D. P. 36305 in folgender Weise vorgehen. Es werden zuerst erhabene Contouren aus feuerfester Porcellanfarbe auf die Glasur aufgebracht, was in der Regel durch Umdruck geschieht. In die von den Contouren begrenzten Felder werden die leichtflüssigen Emails eingetragen. Man brennt dann die decorirten Gegenstände in der Muffel bei Glanzgoldtemperatur so lange, bis die Emails klar erscheinen, und kühlt hierauf die Muffel schnell ab. Es hat sich dann zwar auch das Email mit der Glasur verbunden, doch sind die Contouren aus feuerfester Porcellanfarbe in die Glasur eingesunken und haben so das Ineinanderlaufen der Emails verhindert. Das Email erhält eine runde, nach den Contouren hin abfallende Oberfläche.

Schwere Vergoldung von Sèvres wird nach Sprechsaal 1886, 235 mittelst der Methode von Grésnon ausgeführt und besteht darin, dass zwei Lagen Gold, jede mit einem besonderen Fluss, übereinander angebracht werden. Die erstere schwerer schmelzende Lage wird in höherer Temperatur eingebrannt und sodann polirt, die zweite Lage wird recht dünn mit durch Quecksilber gefälltem Gold aufgestrichen; sie nimmt durch Poliren einen sehr hohen Glanz an. Diese Vergoldung ist sehr dauerhaft und billig. Auch beim Altwiener Reliefgold werden mehrere Schichten aufgetragen; die erste Lage Gold enthält reichlichen Flusszusatz. Man entwirft damit die Zeichnung, brennt und polirt. Auf die erste Lage werden mit immer weniger Fluss enthaltendem Gold die Reliefornamente aufgehöht; dieselben werden eingebrannt und polirt.

Goldreliefs mit Emailunterlage. Man malt mit Aufhöhweiss, Emailweiss, Chinesischweiss oder der neuerdings käuflichen sogenannten Reliefunterlage, welche weiss oder gelb zu haben ist, die Ornamente dick und erhaben auf, überzieht sie mit Gold und polirt. Goldincrustationen von Fouqué in Toulon entstehen durch Vergolden von teilweis mit Flusssäure matt geätzter Glasur.

Japanische Vergoldung in dünnen Wolken und Nebeln lässt sich mit dem Massiv-Gold, dem Gold in Pulverform, am besten herstellen, wenn man dasselbe mit einer Gummilösung anreibt und dann mit der Spitze des Fingers recht dünn, wie eine Lasur, auf dem glasirten Gegenstande ausbreitet. Nach dem Muffelbrand reibt man das Massiv-Gold mit einem Lederlappen glänzend, oder man nimmt auch eine Glasbürste, einen Glaspinsel, mit welchem man den Glanz einer milden Politur hervorbringt.

Pätsch in Frankfurt a. O. fertigt Steingut mit Aventuringlasur. Die Flitter in der goldbraunen Glasur haben Goldglanz, während dieselben in den tieferbraunen Glasuren die verschiedenen Regenbogenfarben zeigen. Von geschätzter Seite wird uns mitgeteilt, dass bisher nur einzelne Stücke mit Aventuringlasur hergestellt sind und dass die Glasur bei diesen wahrscheinlich nur einem Zufall ihre Entstehung verdankt. Im Handel sind die Waaren noch nicht erschienen. Es ist auch gut möglich, dass die Glasur nur krystallisirtes Eisenoxyd enthält. Versuche auf der Königl. Versuchsanstalt für Thonindustrie haben ergeben, dass es ganz gut möglich ist, mit Hülfe von krystallisirtem Eisenoxyd Aventuringlasur zu erzielen.

Die Erzeugung von Znaimer Geschirr aus dem Bericht der Fachschule für Thonind. zu Znaim (Thonind. Z. 1886, 309).[1]) a) Das Braungeschirr ist ein ordinäres Steingut. Ein Gemisch von 4 Raumteilen Brenditzer und 1 Raumteil Maispitzer Thon wird geschlämmt. Die Gefässe werden aus freier Hand aufgedreht und im halbfeuchten Zustande mit gepressten Henkeln und in Gypsformen hergestellten Dillen montirt. Die lederharten Gefässe werden abgedreht und sodann engobirt und zwar meist mit einer braunen Engobe aus 75 Tln. Ockererde, 24 Tln. Engl. Rot und 1 Tl. Braunstein. Dieselbe wird durch Tunken oder Aufgiessen in der Dicke von Zuckerpapier aufgetragen. Zum Decor des Gefässes wird die angetrocknete Engobe teils ausgedreht, teils gravirt; diese Arbeit lässt sich nur im halbfeuchten Zustande des Gefässes durchführen. Die Gefässe werden dann zuerst rohgebrannt, sodann glasirt und glattgebrannt. Die Gefässe müssen in Kapseln gebrannt werden. Der Roh- und Garbrand wird in demselben Ofen durchgeführt; die Rohwaare wird unten, die glasirte Waare darüber eingesetzt. Die Kapseln für die Glattwaare sind innen glasirt; der Boden derselben wird mit grobem Sand bestreut, damit die Gefässe nicht anhaften. Der Brand erfolgt in runden Etagenöfen bei heller Rotglut und dauert 12—18 Stunden; Steinkohle dient als Brennmaterial. Die Braungeschirr-Glasur wird aus folgenden Materialien hergestellt: I. 1 Raumteil Glätte, 1 Raumteil Kies oder Glasursand; II. 20 Tle. Minium oder Glätte, 5 Tle. Feldspath, 5 Tle. weisses Glas, $2^1/_2$ Tle. Kies; III. 15 Tle. Glätte, 6 Tle. Feldspath, 4 Tle. Quarz, 2 Tle. weisses Glas. b) Das Neu-Znaimer Geschirr wird aus plastischem, sich rot brennendem Thon aus Seefeld und Grussbach bereitet. Das angetrocknete Geschirr erhält eine weisse Engobe von 4 Raumteilen Thon von Berdyczow (Russland) und 1 Raumteil schwarzer Erde aus Tarnopol. Diese Mischung muss ungeschlämmt vor der Verwendung feingemahlen werden. Der verkäufliche Begussthon aus Meissen kann ebenfalls und zwar ohne Beimengung als Engobe benutzt werden. Sind die engobirten Gefässe übertrocknet, so werden sie mittelst Eisenstifte gravirt und zwar so, dass die Grundmasse, welche sich rot brennt, sichtbar wird. Hierauf erfolgt die teilweise Bemalung

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 156.

der eingeritzten Ornamente mit Ockererde, dann kommen die Gefässe in den ersten Brand. Nach demselben werden die nicht mit Ockererde bemalten Ornamentteile mit grüner und gelber Farbe bemalt. Die grüne Farbe besteht aus 1 Raumteil Kupferasche (Kupferoxyd), 2 Raumteilen Glätte und 3 Raumteilen Glasursand oder Kies. Die gelbe Farbe besteht aus 1 Raumteil Glätte und 1 Raumteil Ockererde. Die Farben müssen ziemlich stark aufgetragen werden. Die Gefässe erhalten eine Glasur aus 15 Gewichtstln. Glätte oder Minium, 6 Tln. Feldspath, 4 Tln. Kies und $2^1/_2$ Tln. Glas und werden dann mit oder ohne Kapsel bei heller Rotglut gebrannt. Die Geschirre zeichnen sich durch besondere Schönheit und Dauerhaftigkeit aus und haben eine bedeutende Zukunft.

Zum Blaudämpfen von Thonwaaren liefert Jüngst in Freienwalde a. O. unter dem Namen Colcotharin-Oel ein Mittel, dessen Erfolg sehr sicher eine graphitschwarze Farbe sein soll. Nach Sprechsaal 1886, 391 ist zu vermuten, dass das Oel eine Mischung von mineralischem Oel mit Eisenoxyd ist.

Vorschriften zur Herstellung Photokeramischer Schmelzfarbenbilder geben White, *Photographic News* 1885, 241 und Geymet, *Traité pratique des émaux photographiques*, Paris 1885.

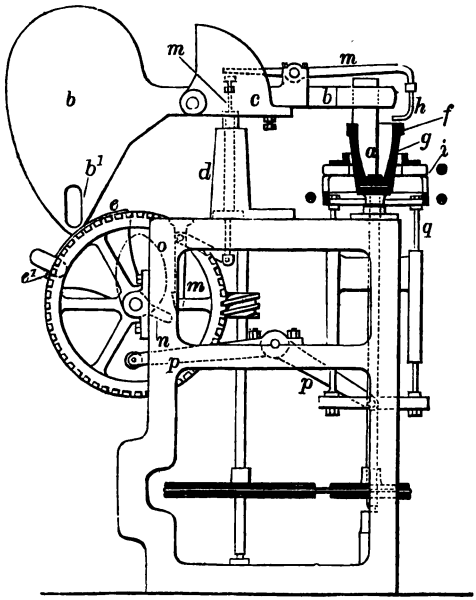
c) **Formgebung.** Ein sehr interessantes Verfahren zum freihändigen Formen keramischer Geräte aus zwischen zwei biegsamen Stoffen, insbesondere Tüll, gepressten Masseblättern hat A. Schierholz in Plaue, Thüringen im D. P. 36557 beschrieben. Das Masseblatt wird mit Tüll etc. bedeckt. Der Tüll wird durch Walzen oder Pressen fest eingedrückt. Dann behandelt man die andere Seite des Masseblattes ebenso. Man erhält so sehr dünne Lappen, die sich durch Umlegen um einen Keil oder durch Eindrücken in ein Gefäss freihändig formen lassen. Nachdem das Masseblatt etwas trocken geworden ist, zieht man die Tüllstücke ab und vollendet den geformten Gegenstand wie gewöhnlich. Man kann so ohne Benutzung von Modellen und Gypsformen sehr dünnwandige Gefässe herstellen, die auf ihrer Oberfläche das durch den Tüll eingedrückte Muster zeigen.

Springer & Co. in Elbogen stellen nach D. P. 37315 Porcellankügelchen in folgender Weise her. Unter pendelnden und gleichzeitig excentrisch rotirenden Bewegungen, wie es die Dragirmaschine ermöglicht, wird trockene und fein gepulverte Porcellanmasse mit Gummiwasser oder einem beliebigen Klebemittel bespritzt. Durch Einstauben der sich bildenden Kügelchen mit fein gepulverter Porcellanmasse und abermaliges Besprengen mit einem Klebemittel bei der Behandlung in der Dragirmaschine können die Kügelchen vergrössert werden. Nachdem die Kügelchen die gewünschte Grösse erreicht haben, werden sie in Chamottekapseln gebrannt. Die Kügelchen sollen ausser zum Decor von Thonwaaren, besonders auch zum Reinigen von Flaschen eine zweckmässige Anwendung finden.

Meier in Walkenried hat im D. P. 38407 Neuerungen an Centrifugen zum Giessen von Platten aus Thon, Cement, Gyps und Kunststeinmasse, wie ihm solche früher[1]) geschützt sind, angegeben.

Eine Maschine zum mechanischen Drehen von Töpferwaaren hat Will. Boulton in Burslem angegeben (D. P. 36212, Fig. 72). Eine Anzahl von Formschablonen *a* sitzt an einem Gegengewichtshebel *b*. Dieser

Fig. 72.



schwingt in verticaler Ebene um eine Welle des Lagers *c*, welches seinerseits in dem Bocke *d* gelagert ist und eine gewisse Drehung in horizontaler Ebene machen kann. Der Gegengewichtshebel wird rechts abwärts gedreht durch die Wirkung des Daumens *e* auf das Gegengewicht *b*. Es treten dann die Schablonen *a* in die mit Thon teilweis gefüllten Formen *f*, welche in die Spindelköpfe *g* eingesetzt sind und mit diesen rotiren. Kurz vor beendigtem Drehen wirkt der mit Daumen *e* verbundene schräge Ansatz e^1 auf den Ansatz b^1 des Gewichtshebels *b*, um diesen etwas zur Seite zu drehen, wodurch die Schablonen den Thon in den Formen comprimiren und dünner ausdrehen. Sobald die Wirkung des Daumens *e* auf den Gegengewichtshebel *b* aufhört, steigt dieser rechts in die Höhe und die Schablonen treten aus den Formen. Nun wirkt Daumen *n* auf die Hebelcombination *m* und drückt die Abstreicher *h* nieder, welche den überschüssigen Thon oben abstreichen. Es sollen dann die Formen ausgewechselt werden. Dies geschieht zum Teil automatisch. Ein Tisch *i* wird nach beendetem Drehen durch die Wirkung des Daumens *o* auf den Hebel *p*, der an dem mit dem Tisch verbundenen Rahmen *q* drehbar befestigt ist, gehoben, bis Ausschnitte in der Tischplatte unter den Rand der Formen *f* fassen und diese aus den Spindelköpfen *g* heraus und bis über dieselben heben. Dann wird die Tischplatte mit der Hand zur Seite gezogen, bis andere Formen, die in weitere Ausschnitte der Tischplatte eingesetzt sind, sich über den Spindelköpfen *g* befinden; beim Senken des Tisches setzen sich die neuen Formen in die Spindelköpfe *g* ein.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 168.

Eine Maschine zum Abbürsten des rohen Steingutes von Minton & Co. (Sprechs 1886, 669) enthält Bürsten, deren Gestalt dem Innern oder Aeussern der Waaren entspricht; die Bürsten rotiren in einer Umhüllung, in deren Boden ein Absaugrohr mündet, an welchem ein kräftiger Exhaustor wirkt. Der Arbeiter hält das rohgebrannte Waarenstück gegen die passende Bürste. Der dabei entstehende Staub wird durch den Exhaustor fortgeführt, während schwerere Teilchen in Fächer fallen, welche am Arbeitstisch angebracht sind

3. Feuerfeste Waaren.

Rakonitzer Chamotte ist nach Thonind. Z. 1886, S. 470 als ein vorzüglich feuerfestes Material zu betrachten, es erreicht fast die erste Stufe der Feuerfestigkeit. Die Analyse ergab 52·5 SiO^2, 45·2 Al^2O^3, 0,8 Fe^2O^3, 0,5 MgO, 0,5 K^2O, 0,8 Glühverlust.

Physikalische Momente bei den mässig geglühten feuerfesten Thonen, Bischof, Sprechs. Thonind. Z. 1886, S. 430. Der in mässiger Hitze gebrannte, als Chamotte zur Verwendung kommende Thon muss möglichst dicht sein, um der Stichflamme, wie insbesondere der Flugasche oder flussbildenden Agentien mehr Widerstand zu leisten. Ferner ist eine gewisse Festigkeit des Thons erforderlich, damit er bei der Zerkleinerung nicht zu viel Mehl, sondern das gewünschte scharfkantige Korn ergiebt. Das Material darf bei erhöhter Temperatur nicht zu stark nachschwinden, da sonst die daraus hergestellten Steine sich zu sehr deformiren und wenig haltbares Gemäuer geben. — Als ein weiteres, bisher wenig beachtetes Moment betrachtet Verf. die grössere oder geringere Einsaugefähigkeit mancher Chamottesorten. Die stärker einsaugende Chamotte wird schneller von den Schmelzmitteln durchdrungen und zerstört. — Die weniger festen und leicht einsaugenden Steine werden auch leichter von glasartigen Verbindungen, zu derem Entstehen schon die Ofenschlacke Gelegenheit bietet, durchdrungen und dadurch in eine glasartige Masse verwandelt, welche mehr zum Zerspringen bei Temperaturwechsel neigt, als reine Chamotte. Die Zerstörung der Steine wird hier also durch physikalische und chemische Ursachen herbeigeführt.

Aus Passauer Graphit hat Putz nach Thonind. Z. 1886, S. 429, Schuppengraphit gewonnen, indem er die nicht zu fein pulverisirte Pfaffenreuther Erde zerdrückte, in einem weithalsigen Kolben mit Erdöl zu einem dünnen Brei anrührte, das Gefäss zur Hälfte mit Wasser füllte, kräftig schüttelte und dann Wasser zufliessen liess, bis das Gefäss voll ist. Der Graphit bildet dann mit dem Erdöl eine abhebbare Schicht, während Thon und Sand sich am Boden ablagern. Es lässt sich aus der Erde, wenn sie hinreichend verwittert ist, die ganze Graphitmenge gewinnen. Der Graphit hat einen ziemlich gleichen und günstigen Aschengehalt von 15 Proc. Derselbe war schwerer verbrennlich, als Ceylon-Graphit. Wenn man die Aschenbestandteile mit Flusssäure auszieht, so wird er bedeutend leichter verbrennlich.

Auch bei Ceylon-Graphiten wurde die Eigenschaft constatirt, dass die aschenärmere schönere Waare leichter verbrennlich ist, als gewöhnliche Handelswaare mit 32,5 Proc. Asche.

E. G. Zimmerman in Hanau hat nach E. P. 9206/1884 Schmelztiegel und Giesspfannen so eingerichtet, dass das Metall vom untersten Teil des Tiegels u. dergl. ausfliesst, die Schlacke aber in dem Tiegel zurückgehalten wird. Zu dem Zwecke ist durch eine Scheidewand am Rande des Tiegels eine Röhre gebildet, die unten nach dem Innern des Tiegels und oben nach einer Ausgussdille desselben führt. Einen solchen Tiegel kann man auch anfertigen, indem man in die oben dreieckigen Schmelztiegel einen zweiten Tiegel mit durchbohrtem Boden einsetzt, und von den zwischen den beiden Tiegeln verbleibenden (den Ecken des äusseren Tiegels entsprechenden) drei schmalen Räumen zwei mit feuerfester Masse ausfüllt.

4. Ziegel.

a) **Eigenschaften, Form.** Prüfungsmethode für Ziegelsteine. Thonind. Z. 1886, S. 199, bringt die Motive zu den bereits im Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 162, mitgeteilten Bestimmungen. Daselbst S. 207 finden sich auch die auf der Münchener Conferenz vereinbarten Vorschriften zur Prüfung natürlicher Steine auf Frostbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse der Atmospärilien.

Böhme verfährt bei der Untersuchung von Ziegeln (Mitt. Kgl. Versuchs-Anst. Thonind. Z. 1886, S. 439) folgendermaassen. Die Ziegel werden im Wasserbade allmälig bis auf Siedehitze gebracht, einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten und dann durch Einwerfen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt. Ferner werden die Ziegel eine Stunde lang mit 15 proc. Kochsalzsäure gekocht und in dieser Zeit öfters abgekühlt. Die Ziegel werden weiter $^1/_2$ Stunde mit 5 procentiger Natronlauge, zu welcher man 1 Proc. Schwefelammonium hinzugesetzt hat, und $^1/_2$ Stunde in einer Lösung, welche 2 Proc. Eisenvitriol, 2 Proc. Kupfervitriol und 10 Proc. Kochsalz enthält, gekocht. Gute Probestücke bleiben bei diesen Behandlungen vollkommen unverändert und erleiden weder Gewichtsverlust, noch eine Veränderung des Gefüges. Ferner werden 6 Bruchstücke von Ziegeln während 75 Stunden in 3 procentige und während weiterer 50 Stunden in 5 procentige Salzsäure gelegt; sie dürfen auch hierbei keinen Gewichtsverlust und keine Gefügeveränderung zeigen. In dem Auszuge mit Salzsäure darf mit Chlorbaryum kein Niederschlag von Baryumsulfat entstehen, wodurch die Abwesenheit löslicher schwefelsaurer Salze, welche zu Auswitterungen Anlass geben, nachgewiesen wird.

Scherrer in Pfungstadt hat im D. P. 35994 Verblendsteine mit Ansätzen zum Verdecken der Mörtelfugen beschrieben. Die schon früher besprochenen Universalverblender[1]) von Rühne & Co. in Helmstedt sind unter No. 36355 patentirt.

Zwischen die Balken eingeschobene Hohlsteine können nach Schmidt-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 163.

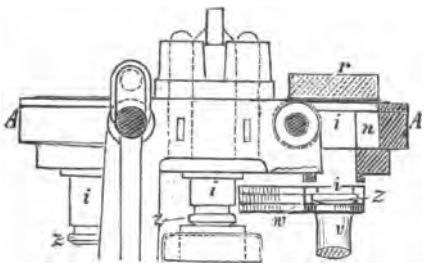
HEINY, Thonind. Z. 1886, 461 zur Construction von Zwischendecken zweckmässig Verwendung finden, wenn man als Balken Doppelt-T Eisen benutzt. Die Steine werden in 45—75 cm lang, 20 cm breit und 8 cm hoch hergestellt; man construirt sie möglichst dünnwandig.

Zum Schutz der Steine gegen den schädlichen Einfluss des Frostes werden dieselben nach R. M. CAFFAL, Thonind. Z. 1886, 210, zunächst gereinigt und auf 60° C erwärmt und dann sofort mit einer heissen Flüssigkeit getränkt. Dieselbe wird erhalten, indem man 1 Tl. Kreosot u. 4 Tle. Terpentin kocht und dann 25 Tle. zum Sieden erhitztes Paraffin hinzufügt. Die Flüssigkeit dringt 2,5 bis 5 cm tief ein; die Masse erstarrt bei 60° C und wird also beim Erkalten der Steine bezw. der Wand fest. Der Ueberzug bleibt glatt, verhindert das Ansetzen von Schmutz und Rauch und schützt den Stein vor den in der Atmosphäre grosser Städte enthaltenen Säuren. Die Masse dient auch zum Anstrich der Wände von Hospitälern.

b) **Pressen.** C. SCHLICKEYSEN, der heutige Stand der Maschinenziegelei, Thonind. Z. 1886, 399, 419, mit genauen Angaben über die Betriebsresultate zweier grösserer von ihm eingerichteter Ziegeleien.

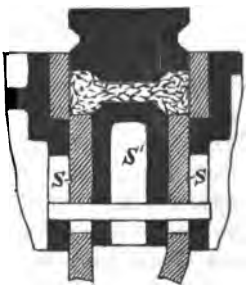
SCHMELZER in Magdeburg zieht nach D. P. 38287 zum genauen Einstellen der Drähte an Ziegelschneideapparaten den Draht unter Schrauben hindurch, deren Achsen so gerichtet sind, dass die Steigung der Gewindegänge mit der Richtung des in dieselben eingelegten gespannten Stahldrahtes zusammenfällt. Durch Drehen der Schrauben können dann die Drähte verschoben werden.

Fig. 73.



Die Presse von STEPHAN QUAST in M. Gladbach (D. P. 37317) hat einen rotirenden Tisch *A* mit drei Formen *n*. An dem Kolben *i* der Formböden ist ein Bund *s* angedreht. An dem Ausstossstempel *v* ist eine kreisförmige Führung *w* derart befestigt, dass der Kolben *i* nach beendetem Ausstossen in *w* eintritt. Es wird dann durch das Abwärtsgehen des Ausstossstempels des Steines *r* und bei Weiterdrehung des Tisches *A* mit seinem Bund *s* *v* der Formboden nach unten gezogen, bis der Bund *s* links aus der Führung *w* wieder austritt.

Fig. 74.

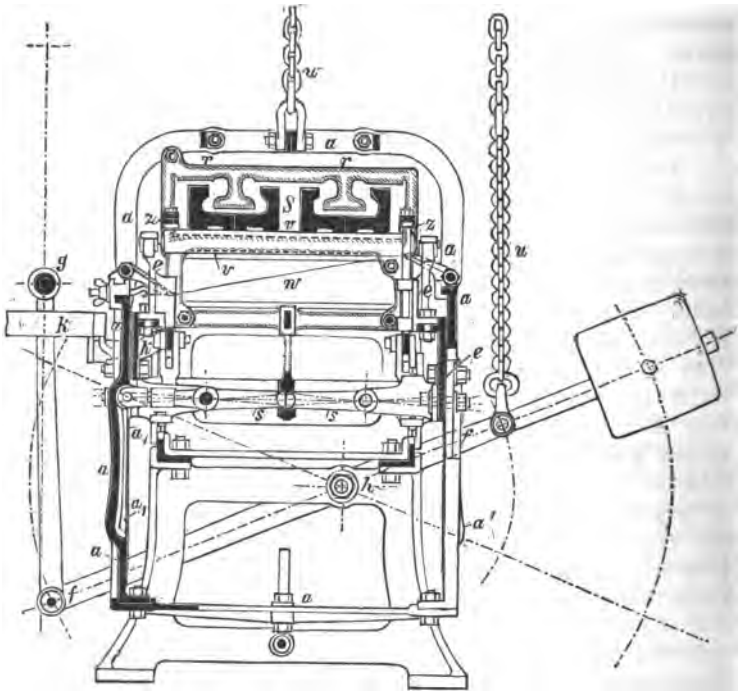


WALTON in London hat nach D. P. 38327 eine Ziegelpresse angegeben, bei welcher mittelst einer zwischen der Füllvorrichtung und der Presse hin- und herschwingenden Form Ziegel geformt werden, welche unten und oben Eindrücke haben. Zu dem Zwecke besteht der untere Teil der Press-

form aus zwei in einander verschiebbaren Teilen S und S^1, von denen die äussere, einen Rahmen S bildende Form beim Beginn des Druckes von oben her etwas nach unten zurückweicht, um das Heraustreten des Thones an den Seiten der oberen Pressform zu verhindern.

Rich. Steinau und Ch. Steinau in Braunschweig haben einen Abschneidetisch für Thonstrangpressen construirt. D. R. 38130. Der Abschneider dient hier zum Schneiden zweier gleichzeitig austretenden Stränge S von ⊔-förmigem Querschnitt. Das Schneiden erfolgt mittelst mehrerer an einem vertical geführten Rahmen a befestigten Drähte w und zwar sowol beim Abwärtsbewegen, wie auch beim Aufwärtsbewegen des

Fig. 75.



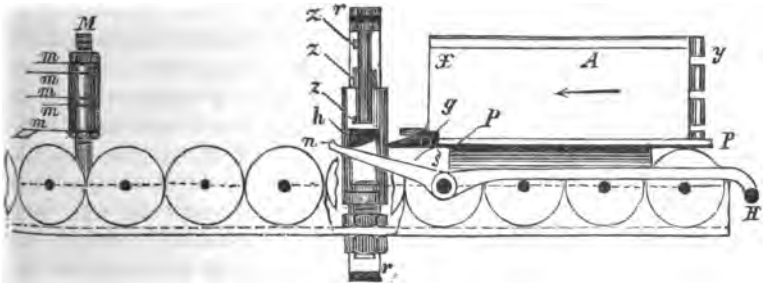
Rahmens a. Dieser ist in verticaler Richtung an dem Schneidewagen e geführt, welcher mit Rädern auf dem Gestell läuft. An diesem festen Gestell ist auch der mit Griff g versehene Hebel f gelagert, von dem eine Kette u über eine entfernte (nicht sichtbare) Rolle hinweg und nach dem Schneiderahmen a führt. Dadurch, dass der Arbeiter den Griff g auf- und abwärts bewegt, verschiebt er auch den Schneiderahmen a und zwar ohne in Berührung mit diesem Rahmen, der während des Schnittes mit dem Strange sich fort-

bewegt, zu kommen. Ueber den am Wagen *e* sitzenden Rollen liegen Bremsklötze *z*. Dieselben sind an einem Mechanismus derartig befestigt, dass sie für gewöhnlich auf den Rollen *v* liegen und diese bremsen, so dass während des Schneidens die über die Rollen laufenden Stränge *S* den Schneidewagen *e* durch Reibung mitnehmen. Beim Zurückschieben des Wagens nach dem Schnitte drückt der Arbeiter an den Winkel *k* und hebt dadurch die Bremsbacken, so dass sich während dessen die Rollen *v* frei drehen können. Stege *r*, deren Ränder in der Zeichnung schraffirt sind, sind am Schneidewagen *e* vertical geführt und werden entgegengesetzt zur Bewegung des Rahmens *a* auf- und abbewegt. Jeder Steg besteht aus zwei Blechen, die gerade den Schneidedraht zwischen sich hindurchlassen und sich beim Schneiden oben oder unten an den Thonstrang anlegen, um ein durch den aus dem Strange austretenden Schneidedraht bewirktes Ausbrechen der Kanten der Steine zu verhindern. Die Stege *r* sind mit den am Wagen drehbaren Hebeln *s* verbunden, welche von dem Rahmen *a* durch Curven a^1 bei dessen Bewegung nach oben oder unten gedreht werden.

5. Dachziegel, Falzziegel, Röhren.

Diesener in Dobrilugk [1]) hat Neuerungen an seinem Schneideapparat für Dachziegel angegeben (D. P. 37203.). Der Thonstrang, welcher am besten in verticaler Richtung aus der Presse austritt, wird beim Austritt aus der Presse in Stücke von der Länge der herzustellenden Dachziegel oder Dachfalzziegel geschnitten. Diese Stücke *A* haben oben bei *x* den geraden Schnitt und unten bei *y* den runden Schnitt. Man kippt die Stücke *A* auf

Fig. 76.



die Abnahmeplatte *P* über und bringt sie so zu dem dargestellten Schneideapparat, auf welchem die zwischen den einzelnen Dachziegeln liegenden Compensationsrippen völlig und die Nasenrippen bis auf die stehen bleibenden Nasen von den Ziegeln getrennt werden. Dies geschieht, indem man die Abnehmeplatte *P* nach links schiebt. Hierbei heben die Knaggen *g* die Knaggen *h*, welche an dem mit den Nasenschneidedrähten *z* versehenen Bügel *r* sitzen. Die Nasenschneidedrähte *z* werden eine Zeit lang gehoben

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 142.

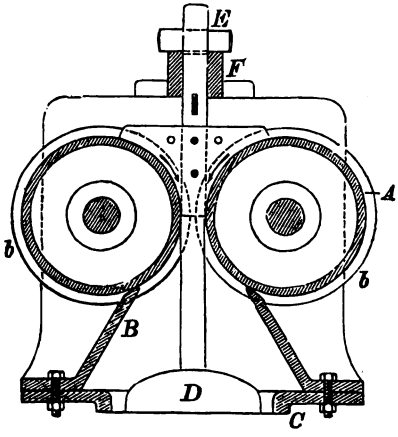
und fallen dann nieder. Inzwischen ist *P* durch Anschlag der Stifte *s* gegen die Haken *n* arretirt. Sobald der Bügel *r* niedergefallen ist, senkt man mittelst des Handgriffes *H* den Haken *n* und schiebt nun die Platte *P* weiter, wobei der Thonkörper *A* die Messersysteme *m* passirt und die Compensationsrippen abgetrennt werden. Man hat nun den Thonkörper *A* völlig zerschnitten, lässt aber, wie im Hauptpatent, beim Trocknen und Brennen die Teile noch zusammen und trennt sie erst nach dem Brennen.

Emil Flach in Tilsit. Abschneidevorrichtung für holländische Dachpfannen und ähnliche Dachziegel. (D. P. 37434.

Samuelson in Hamburg. (D. P. 35518.) Dachziegel mit Deckziegel von rechteckiger Grundform. Hilde in Rosswein i. S. (D. P. 35540.) Dachziegel. Ludowici in Jockgrim, Pfalz. (D. P. 35984.) Neuerung an Falzziegeln. Diedrich in Berlin. (D. P. 36640.) Dachziegel mit Nut und Feder. Ehrig in Dederstedt bei Eisleben. (D. P. 37222.) Sechseckiger Falzziegel.

Böhme (Thonind. Z. 1886 S. 54) prüfte die Festigkeit von Thonröhren gegen inneren Druck. Glasirte Muffenthonröhren von 16 cm Durchmesser und 20 mm Wandstärke aus den Dommnitz'schen Thonwerken konnten einen Druck von 11·5 bis 18·5 at aushalten und Röhren von 30 cm Durchmesser und 33 mm Wandstärke 13 bis 18 at. Steinzeugröhren von Fikenscher in Zwickau zersprangen bei 10 cm Durchmesser und 22 mm Wandstärke unter 23 bis 25 at Druck und bei 20 cm Weite und 25 mm Dicke bei 21 bis 24 at Innendruck. Die Biegungsfestigkeit betrug im Mittel 137 kg für den qcm.

Fig. 77.



Quester in Köln befestigt bei Walzen-Thonröhrenpressen nach D. P. 37037 den Rohrkern *D* an einer Stange *E*, welche zwischen den beiden Presswalzen *A*, in die zu dem Zweck eine Rinne *b* eingedreht ist, durchgeht und oberhalb der Walzen an einem Querbalken *F* befestigt ist. Es wird durch diese Construction erreicht, dass die Stange *E* frei durch das Gehäuse *B* hindurchgeht und der Thon hier nicht durch zur Befestigung von *E* dienende Querstangen geteilt wird.

6. Oefen.

a) **Trocknen.** Ohle macht nähere Angaben über seine Vorwärm- und Trockeneinrichtung an continuirlichen Brennöfen[1]) (Thonind. Z.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 169.

1886, S. 71 und S. 247). Die Heizung der Trockenanlage, die in wesentlich vereinfachter Form beschrieben wird (vgl. das Zusatzpatent D. P. 34886), ist hier eine indirecte, indem die Luft nicht in dem Trockenraum selbst, sondern vor ihrem Eintritt in denselben erwärmt wird. Die frische Luft nimmt nämlich ihren Weg von aussen nach innen zwischen der Ofendecke und einem zweiten darüber angeordneten Gewölbe, kommt so in innigste Berührung mit dem Wärme abgebenden Ofen und tritt erhitzt über der Ofenmitte aus; sie strömt dann in horizontaler Richtung durch die Trockenräume und hierauf durch zahlreiche, an der Aussenwand von der Sohle der Kammern bis unter den Dachfirst des Trockenraums aufgeführte Luftschächte ins Freie. Der Querschnitt dieser Schächte muss ein sehr bedeutender sein. Verf. erläutert die Unterschiede zwischen seiner und der Cohrs'schen Construction. (D. P. 23975.) Dieselbe ist jedoch noch nicht genügend erprobt, während die Cohrs'sche Construction sich nach verschiedenen Mitteilungen gut bewährt hat. Thonind. Z. 1886, S. 370, 376 sagt, dass die letztere ausserordentliches leistet und die Anlage meist nicht sehr teuer ist. Verblendsteine trocknen in etwa 14 Tagen völlig ab.

b) **Brennöfen.** Normalkegel für die Bestimmung der Temperaturen in den Oefen der keramischen Industrie sind von Seger gefertigt worden, Thonind. Ztg. 1886, S. 135. Dieselben beruhen auf einem Vorschlage von Heintz, wonach man zur Beurteilung der Temperatur eine Scala von schmelzenden Glasuren verwenden soll, die nach einander niederschmelzen und aus der Zahl der niedergeschmolzenen einen Schluss auf die Höhe der Temperatur ziehen lassen. Zur Herstellung der Kegel verwendet Seger die Bestandteile, welche im grossen zur Herstellung von Porcellanglasuren dienen, also Feldspath, kohlensauren Kalk, Quarz und Kaolin, weil diese einerseits in einer nahezu bestimmten Zusammensetzung in der Natur vorkommen, andererseits beim Schmelzen keine Stoffe flüchtig entweichen lassen, wie dies beim Schmelzen von Glassätzen geschieht. Die so bereiteten Glasuren haben allerdings einen hohen Schmelzpunkt. Doch geben für die durch sie nicht mehr bestimmbaren niederen Temperaturen (960 bis 1150° C) Silber, Gold und Legirungen aus beiden, sowie Gold-Platinlegirungen exacte Bestimmungen, während allerdings für Temperaturen unter Silberschmelzhitze weitere Bestimmungen vorbehalten werden müssen. Die zur Herstellung der Glasurkegel verwendeten Rohmaterialien sind fast chemisch rein; es waren 1. Rörstrandfeldspath von Becker in Stettin mit 64·3 SiO^2, 19·4 Al^2O^3, 0·14 Fe^2O^3, 0·35 MgO, 12·9 K^2O, 2·1 Natron, 0·6 Glühverlust; 2. Zettlitzer Kaolin von Fischer & Mieg mit 46·9 SiO^2, 38·6 Al^2O^3, 0.8 Fe^2O^3, 1·1 K^2O, Na^2O, 12·7 Glühverlust; 3. Norwegischer Quarz von Becker in Stettin mit 98·5 SiO^2, 1·04 Al^2O^3, 0·04 Fe^2O^3, 0·4 K^2O und 4. Carrarischer Marmor mit 1·0 SiO^2, 0·12 Al^2O^3, Fe^2O^3, 54·9 CaO, 0·2 MgO, 43·8 CO^2. Bei dem Zusammenschmelzen von Feldspath mit kohlensaurem Kalk, also durch Vermehrung der Flussmittel, sollte sich nach der bisherigen Anschauung der Schmelzpunkt erniedrigen und durch Schmelzen von Feldspath

mit Kaolin oder Quarz, d. i. Verminderung der Flussmittel, der Schmelzpunkt erhöhen. Es zeigte sich jedoch das unerwartete und merkwürdige Resultat, dass Mischungen von 1 Aeq. (278·5 Tle.) Feldspath mit 1 bis 3 Aeq. (50 bis 150 Tle.) kohlensaurem Kalk zunehmend schwerer schmelzbar als Feldspath waren. Ebenso hatten Mischungen aus Feldspath und Quarz bezw. Kaolin ein mit der Menge der letzteren beiden Bestandteile zunehmenden und höheren Schmelzpunkt als Feldspath. Anders jedoch gestaltete sich die Sache, sobald man Kalk und Kaolin zum Feldspath zusetzte. Es zeigte sich weiter, dass weder die an Thon ärmsten Glasuren, noch die an Alkali reichsten Glasuren die leichtflüssigsten sind, sondern dass zur leichten Schmelzbarkeit ein bestimmtes Verhältnis von Thonerde und Flussmitteln vorhanden sein muss. So waren, als man ein constantes Flussmittel von 0·2 K^2O und 0·8 CaO anwendete, die Glasuren am niedrigsten schmelzbar, welche 0·5 Al^2O^3 enthielten; die mit mehr oder weniger Thonerde waren schwerer schmelzbar, gleichviel, ob man zugleich 2 bis 6 Aeq. SiO^2 hinzufügte. Am leichtesten schmelzbar war die Mischung aus 0·2 K^2O, 0·8 CaO, 0·5 Al^2O^3, 4 SiO^2. Beim Variiren des Verhältnisses der Flussmittel zeigten sich die Mischungen von 0·2 K^2O und 0·8 CaO bezw. 0·3 K^2O und 0·7 CaO leichter schmelzbar, als die mit mehr oder weniger Alkali bezw. Kalk. Es wurde demnach eine Mischung von 0·3 K^2O, 0·7 CaO, 0·5 Al^2O^3 und 4 SiO^2 als die aus den in Frage stehenden Bestandteilen erhaltene, leichst schmelzbare Glasur angenommen und mit No. 4 bezeichnet. Drei noch leichter schmelzbare Glasuren wurden durch Einführung von 0·05 Fe^2O^3, 0·1 Fe^2O^3 und 0·2 Fe^2O^3 an Stelle der Aequivalente Thonerde bereitet und mit No. 3 bis 1 notirt. Glasur No. 5 bestand aus 0·3 K^2O, 0·7 CaO, 0·5 Al^2O^3 und 5 SiO^2. Die Glasuren 6 bis 10 leiteten sich von 5 je durch die Differenz 0·1 Al^2O^3, 1 SiO^2 ab. Die Glasuren 11 bis 14 leiteten sich von 10 durch die Differenz an 0·2 Al^2O^3, 2 SiO^2, No. 15 bis 17 zeigen gegen No. 14 und gegeneinander die Differenz von 0·3 Al^2O^3, 3 SiO^2 und No. 18 bis 20 gegen No. 17 und gegen einander die Differenz von 0·4 Al^2O^3, 4 SiO^2. Die aus den innigst gemischten Bestandteilen in geölten Formen geformten Tetraëder von 5 cm Höhe und 2 cm Seitenkante entsprechen Temperaturen zwischen der Schmelzhitze von 90 Gold 10 Platin, also etwa von 1145° C bis hinauf zur höchsten Glut des Porzellanfeuers. Wenn man diesen Temperaturintervall zu 600° annimmt, so kommt für jeden Kegel (Tetraëder) eine Temperatursteigerung von 30° C heraus. Dies würde für praktische Bedürfnisse genügen, es scheint aber eine dem entsprechende Gleichmässigkeit nicht bei den 20 Kegeln vorhanden zu sein. Für die niederen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Silbers herab können zunächst Gold-Platinlegirungen, welche für je 5 Proc. Platin einen Temperaturunterschied von 30° ergeben, weiterhin Gold-Silberlegirungen, welche für je 10 Proc. Silber eine Temperaturdifferenz von 11° C angeben, verwendet werden.

Seger giebt dann eine Instruction zur Messung der Temperatur in den Oefen der keramischen Industrie mittelst Probekegel (Thonind. Z. 1886, 229).

Danach entspricht dem Kegel No. 1 eine Temperatur von 1150° C. und dem Kegel No. 20 die von 1700° C. Die Differenz zwischen den Schmelztemperaturen zweier Kegel ist 28·9° C. Die Kegel neigen sich immer nach derselben Seite. Diejenige Seite, auf welche die Nummer aufgeprägt ist, kommt beim Niedergehen nach oben. Die Kegel, welche ungebrannt und durch Gummizusatz festgemacht sind, werden beim Gebrauch unten angefeuchtet und auf einer angefeuchteten Chamotteplatte etwas gerieben; sie verbinden sich beim Trocknen fest mit der Platte und sind so im Ofen vor dem Umfallen geschützt. Die Kegel gelten als geflossen, wenn die sich umneigende Spitze die Chamotteplatte berührt. Man muss die Kegel an bestimmten Stellen des Ofens und zwar einerseits an der Feuereinströmung und andererseits an der Feuerabströmung aufstellen, um so das Maximum und Minimum der Temperatur und daraus die mittlere Temperatur zu erkennen. So erfordert beispielsweise Seger-Porzellan an der Feuereinströmung Kegel 9 und 10, an der Abströmung No. 8. Der Kegel No. 8 muss niedergegangen sein, wenn der Brand beendigt sein soll; dass der Kegel No. 10 gleichfalls niedergeht, ist nicht nöthig, da er das Maximum der Temperatur darstellt. Man wird im Durchschnitt folgende Temperaturen zu berücksichtigen bezw. Kegel zu gebrauchen haben: Für leicht schmelzende kalk- und eisenhaltige Ziegelsteine anfangend von Silberschmelzhitze; für Ziegelsteine, Klinker, Fussbodenplatten und ähnliche Fabrikate Kegel 1—10; für Steinzeugwaaren mit Salzglasur oder Lehmglasur Kegel 5—10; für weisses Steingut Rohbrand No. 3—10; für den Glattbrand 1—5; für Chamottewaaren No. 10—20; für Porcellan No. 10—20.

Olschewsky (Ctr. Anz. f. Ziegel 1886, 135) empfiehlt zur Temperaturbestimmung Gemenge von Veltener Schlämmthon mit 0—60 Proc. Bleiglätte, welche ungefähr zwischen 920 und 1040° schmelzen.

Metall-Legirungen für Temperaturbestimmungen in den keramischen Industrien (D. T.- u. Z.-Ztg. 1886, 202).

Nach C. Bischof (Sprechs. 1886, 573, 608) ist die Schwindung der Thonerde (Aluminiumhydroxyd) auch in dem Falle, dass man sie vorher mässig entwässert bezw. wenn sie lufttrocken ist, nicht einzig und allein von der Höhe der Temperatur abhängig, sondern wird auch von deren Dauer erheblich beeinflusst. Aus diesem Grunde ist die auch nur wenig wasserhaltige Thonerde als pyrometrische Substanz zur Bestimmung höherer Temperaturen durch ihre Schwindung ungeeignet. In noch höherem Maasse gilt dies für wasserhaltige Thonerde. Die reine und wasserfreie Thonerde zeigt, auch wenn sie vorher nicht todtgebrannt wird, ein sehr geringfügiges Schwinden, so dass auf dessen Messung sich keine Temperaturbestimmung gründen lässt.

Ueber Kammeröfen für kleinen Betrieb von Bührer berichtet Peters (Thonind. Z. 1886, 489). Es handelt sich um einen sogenannten verkürzten Bührer'schen Ofen. Derselbe soll sich in der Anlage um 20—25 Proc. billiger stellen als ein Ringofen von gleichem Inhalt und besser und

sparsamer als dieser arbeiten. Der Ofen umgiebt den Schornstein, hat 12 Kammern und 2 neben dem Schornstein gelagerte Rauchsammler. Die Kammern haben 2 Reihen Heizlöcher, welche ca. 1 m von einander entfernt sind. Auf der Sohle jeder Kammer gerade unter den Heizlöchern befindet sich jedesmal ein kleiner, mit Rosten zugedeckter Aschenfall, in welchen in abkühlenden Kammern vorgewärmte Verbrennungsluft eingeführt wird. Die Luftzuführungskanäle münden einzeln in einen auf dem Ofen befindlichen Kanal, so dass der Brenner auf dem Ofen die Regulirung vornehmen kann. Dadurch wird den Heizschächten bei Beginn des Brandes frische warme Luft zugeführt und ermöglicht, nach Beendigung des Brandes die eingestreuten Kohlen vollständig zu verbrennen.

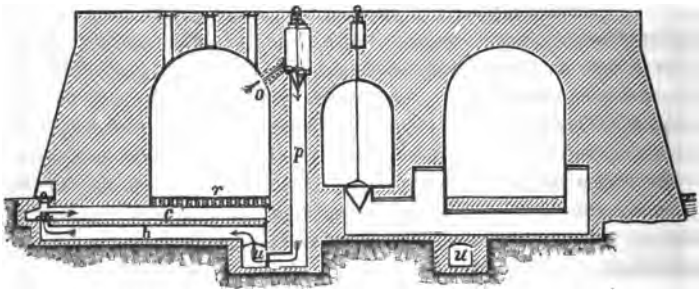
Demgegenüber teilt E. H. Hoffmann (das. 531) mit, dass der Ringofen sich für den betreffenden kleineren Betrieb sehr wohl eignet und sich in der Anlage auf den gleichen Fassungsraum berechnet um mehr als die Hälfte billiger stellt als der Bührer'sche Ofen.

Mendheim, die Verwendung der Kammeröfen mit Gasfeuerung und insbesondere der Brennstoffverbrauch bei denselben (Sprechs. 1886, 225).

Beim Brennen von Klinkern im Gasofen tritt (Thonind. Z. 1886, 450) die unliebsame Erscheinung auf, dass die Klinker im Innern schwarz, zu sehr geschmolzen, im Ganzen deformirt und mit beulenartigen Auftreibungen versehen aus dem Brande kommen. Es wurde mit stark russender Flamme gebrannt, während im späteren Stadium des Brandes oxydirende Einflüsse sich geltend machten, doch war bereits die Oberfläche zu dicht, um dem Sauerstoff auch Zutritt nach innen zu gestatten. Zur Vermeidung der angeführten Uebelstände muss man daher die Steine längere Zeit vor dem Punkte, wo sie an der Oberfläche dicht werden, im oxydirenden Feuer brennen.

A. Peipe in Haynau, Schlesien, hat den früher beschriebenen Ziegelbrennofen[1]) in folgender Weise abgeändert. (D. P. 37318.) Die früher

Fig. 78.



in der Herdsohle angeordneten Oeffnungen werden fortgelassen, und statt dessen wird die Zahl der in der Sohle liegenden Roste vermehrt, derart,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 170.

dass unter jeder Schürlochreihe ein Rost *r* liegt. Dem Rost *r* kann durch Canal *c* äussere Luft und durch Canäle *c b*, den Ringcanal *u*, den Schacht *p* und die zu dem Schacht führenden Canäle *o* heisse Luft aus der abgebrannten Kammer zugeführt werden. Die kalte oder heisse Luft kann so entweder direct durch die Roste *r* in die Kammer geleitet werden oder beim Brennen und Schmauchen das auf dem Rost *r* unterhaltene Feuer speisen.

Th. Schlegel in Düsseldorf baut nach D. P. 37033 continuirliche Kammeröfen in folgender Weise. Unter den Umfassungsmauern *M* und den Zwischenmauern *N* des Ofens ziehen sich längliche Canäle *a* hin, welche als Gasgeneratoren dienen. Sie sind mit kleinen Rosten *c* versehen, stehen untereinander durch Canäle *s* in Verbindung und werden durch die Schächte *n*, die in den Umfassungs- und Zwischenmauern liegen, mit Brennmaterial beschickt. Mittelst der Generatoren *a* werden die unteren Schichten des Brenngutes gebrannt, dann beschickt man stärker, wodurch sich das Brennmaterial in den Schächten *n* anhäuft und diese, nach Art der Heizschächte wirkend, die oberen Schichten des Ofen-Einsatzes brennen. Die Canäle *s* können durch Schieber abgesperrt werden. Der Abschluss der Kammern wird durch Verkleben der Oeffnungen *f* bewirkt. Die Verbindung mit dem Schornstein vermitteln die Canäle *m*.

Fig. 79.

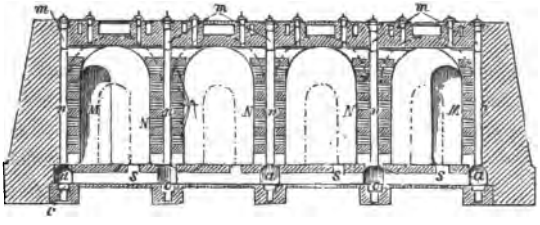
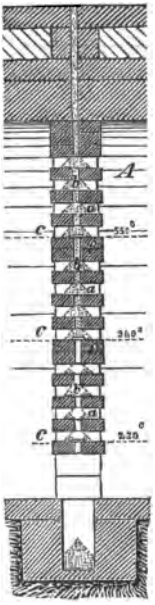


Fig. 80.



Carl Frey in Metz will Ringöfen zum Zweck, die Feuergase nach den Abzugsöffnungen der Kammern hin hinabzudrücken, folgendermaassen bauen (D. P. 38402.) In den Canal des Ringofens werden Querwände *A* eingeschaltet, in denen verbrennbare oder schmelzbare Platten *c* zum Tragen eines körnigen oder brennbaren Füllmaterials eingelegt sind. Beim Fortschreiten des Feuers in vorher bestimmbaren Temperaturen verbrennen oder schmelzen die Platten und lassen schichtenweise von unten nach oben Durchgangsöffnungen *a* für die Feuergase frei werden. Fig. 80.

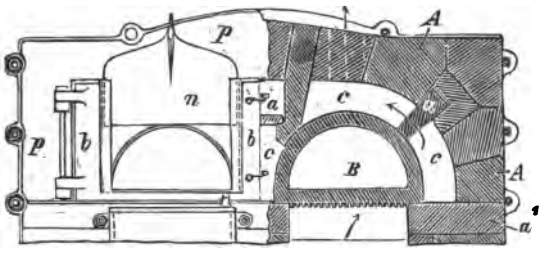
Richard Heilmann in Stuttgart. — Neuerung an continuirlichen Oefen zum Brennen von Thonwaaren, Kalk und Cement. (D. P. 37313.)

Carl Emmel in Hörde. — Neuerung an continuirlichen Oefen mit Gasheizung. (D. P. 37316.)

c) **Muffelöfen.** Autenrieth in Heidenheim, Württemberg, hat den Muffelofen nach D. P. 34743 so eingerichtet, dass die Muffel leicht ersetzt

werden kann und die Züge möglichst zugänglich sind. Die Muffel *B* wird in ein vorn und hinten offenes Gewölbe *A* eingestellt. Die seitlichen und oberen Züge werden gebildet, indem man Platten *a* lose einschiebt, die in entsprechenden Schlitzen im Gewölbe Halt und Führung haben. Die Züge werden vorn und hinten durch lose eingesetzte Steine *c* abgeschlossen. Das ganze Gewölbe *A* wird durch Eisenplatten *p* vorn und hinten verschlossen, in welchen sich vorn Thüren *b* und hinten eingesetzte Platten befinden, um nach deren Oeffnen die Muffeln und die Züge freizulegen. Durch Schieber *n* wird das Innere der Muffeln zugänglich.

Fig. 81.



Arthur Lehmann.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Backsteinen (gewöhnlichen Mauersteinen), Klinkern und gewöhnlichen Dachziegeln, nicht glasirt .	792 377	6 874 527	744 007	5 614 036
„ feuerfesten Steinen	245 162	362 681	430 535	306 257
„ Töpfergeschirr, glasirt; Gefässen aus gemeinem Steinzeuge; gemeinen Ofenkacheln und Oefen von Thon oder Fayence etc. . .	14 679	96 834	14 136	94 539
„ Schmelztiegeln, Muffeln, Kapseln, Retorten, feuerfesten Röhren und Platten	19 436	46 042	13 709	34 157
„ anderen Thonwaaren ausser Porcellan etc.	7 822	146 205	6 693	150 651
„ Porcellan und porzellanartigen Waaren	5 199	101 297	4 586	98 873

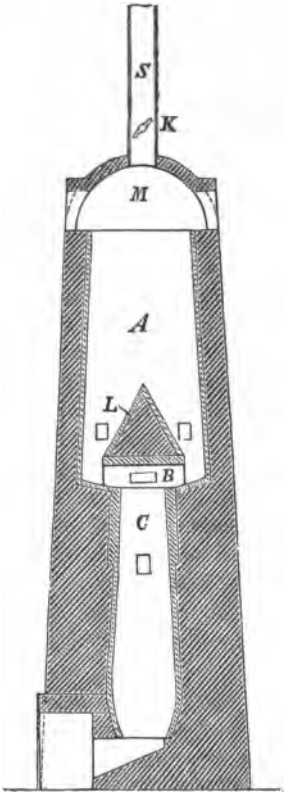
XXII. Cement.

Der Dietzsch'sche Etagenofen[1]) ist im Berichtsjahre in 20 Cement- und Kalkfabriken für eine Production von jährlich 3 Millionen Ctr. in Betrieb

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 151; 7, S. 132; 8, S. 172.

gewesen. In der Versammlung des Vereins deutscher Cementfabrikanten wurde mehrseitig constatirt, dass er sich in der Praxis durchaus bewährt habe. Die günstigsten Resultate liefert er, wenn die Zugstärke am grössten ist; dies ist der Fall, wenn das Rohmaterial im Vorwärmer so wenig als möglich zerfällt, und wenn so viel Luft als möglich durchstreichen kann, um ein möglichst grosses Quantum Sauerstoff in Zeiteinheit durchzuführen und damit möglichst viel Brennstoff zu verbrennen. Aufmerksame Bedienung des Vorwärmers und möglichst festes und zwischenraumreiches Rohmaterial von möglichst gleichbleibender Zusammensetzung bewirken stets die besten Resultate in quantitativer und qualitativer Beziehung. Die grösste Leistung ist auch mit der grössten Kohlenersparung verbunden. Es werden als Grenzzahlen für Production und Kohlenverbrauch per Tag angegeben: 160 Fass mit 34 Pfund Kohle per Fass und 103 Fass mit 64·4 Pfund Kohle. Die Qualität soll nichts zu wünschen lassen. Die Frage der Ausfütterung beim Etagenofen wurde ebenfalls ventilirt. Gute basische Chamottesteine von höchster Feuerfestigkeit sollen sich besser bewährt haben, als basische Magnesiasteine. Das Schmelzen der Fütterung des Schmelzraumes ist nach neueren Erfahrungen nicht so schädlich; es bildet sich dabei ein Mantel von Cement, der das Weiterarbeiten gestattet. Nur darauf ist zu achten, dass nicht die Steine, welche das Gewölbe tragen, von der Hitze angegriffen werden. Bei richtigem Betriebehalten die Ausfütterungen sieben Monate und darüber.

Fig. 82.



Dietzsch hat den Ofen dadurch vereinfacht (Fig. 82), dass der Vorwärmer *A* direct auf dem Schacht *C* aufgebaut und durch ein sattelförmiges Gewölbe *L* mit seitlichen Einfallsöffnungen *B* von diesem getrennt ist. Ausserdem ist auf dem Vorwärmer eine Kuppel *M* aufgesetzt, von welcher durch ein Kamin *S* mit Drosselklappe *K* die Gase abziehen. (D. P. 38384.)

F. Ransome (Eng. P. 5442/1886 will einen Cement dadurch erzielen, dass er Cementrohpulver in einer mit Rippen versehenen rotirenden Trommel brennt, indem er Generatorgase einleitet und die Luft durch Regeneratoren oder Wärmespeicher erhitzt zuführt. Dingl. **262, 34.**

Ein ähnliches Verfahren hat W. Sonnet zum Patent angemeldet, (D. P. A. 3598), nach dem auch Cementmehl continuirlich dadurch in Cement verwandelt werden soll, dass die gut

gemahlene und gemischte Rohmasse direkt in Mehlform in einen schlangenförmigen Canalofen eingeführt und in demselbeu gebrannt wird, dessen hinteres Ende durch eine schlangen- oder zickzackförmige Rohrleitung mit einem Exhaustor in Verbindung steht. Das dazu ebenfalls verwendete Gas und zwar Misch- oder Wassergas wird durch Generatoren geliefert und in einen neben dem Brenncanal angebrachten Gassammler gesaugt, der durch eine fortlaufende Reihe von kleinen Canälen das Gas in den Brenncanal abgiebt. Eine Transportschnecke, welche das Rohmehl continuirlich zuführt, soll gleichzeitig zum Vorwärmen desselben dienen und ist zu diesem Zwecke direct auf den Ofen gelagert.

Dagegen will W. Joy in Northfleet (D.P. No. 35208) die Cementmischung breiförmig in den durchbrennenden Schachtofen einführen und zwar mit Coksstaub gemischt und an jenen Stellen aufwerfen, wo die Glut durchdringt und dies so lange fortsetzen, bis der Ofen voll ist.

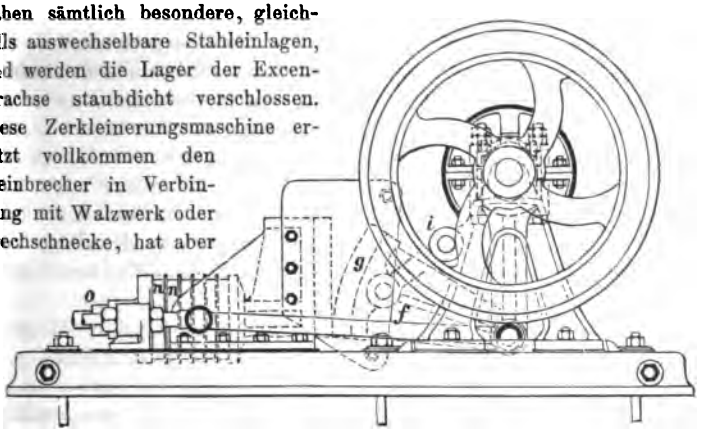
A. Speyser und L. Pillivoyt in Paris erzeugen nach dem Engl. P. 12908/1885 dadurch einen Kalkcement, geeignet zur Herstellung von Cement, Mörtel, Concret und künstlichen Steinen, dass sie gelöschten Fettkalk (2 — 4 Raumteile) mit getrocknetem, gemahlenen Thon (7 — 9 Raumteile) innig vermischen, mit Wasser zu Ziegeln formen, welche getrocknet und bis auf Erbsengrösse zerkleinert werden. Diese Körner werden 10 — 18 Stunden geglüht und dann äusserst fein gemahlen. Dieses Pulver wird mit 1 — 3 Teilen Kalk gemischt, das Product bildet einen guten, hydraulischen Cement. Die Mischung braucht erst kurz vor dem Gebrauche vorgenommen zu werden.

Leuchtender und wasserdichter Cement wird von Ormerod und Horne in London (Engl. P. 3916/1886) hergestellt, indem leuchtendes Schwefelcalcium mit Cement beliebiger Art vermischt und die aus der Mischung geformten Blöcke getrocknet und mit Paraffin, in Naphta gelöst, getränkt werden.

Eine von W. Schranz in Laurenburg angegebene wiegenartige Zerkleinerungsmaschine, Sectorator genannt, wird von den Firmen Brinck & Hübner in Mannheim, H. Breuer & Co. in Höchst a. M. und Andern gebaut und dient zur Zerkleinerung von Erzen, Steinen, Cement, Schlacken etc. und liefert das Material in der zur weiteren Verarbeitung auf Mahlgängen erforderlichen Feinheit. Auf einem geraden mit dem Rahmen fest verbundenen Brechbacken wälzt sich der bewegliche sectorartig gebildete Brechbacken *g*. Diese wälzende Bewegung wird dadurch erreicht, dass der sectorartige Brechbacken sich bei der Vorwärtsbewegung gleichzeitig um einen Drehpunkt bewegt. Das Anziehen der Sectorbogenfläche zwecks Feststellung einer bestimmten Korngrösse erfolgt durch bewegliche Zugstangen und Stellschrauben in Verbindung mit Gummibuffern *n*, Federn aus Stahl oder Gegengewichten. Neuerdings wird die untere Brechmaulweite durch einen mittelst Schrauben beweglichen Keil, ebenso der Hub des Excenters durch directe Schraubenbewegung, festgestellt. Die Brechbacken

dieser Zerkleinerungsmaschinen, welche aus bestem Hartguss, Stahlguss oder geschmiedetem Gussstahl gefertigt werden, lassen sich umdrehen und leicht auswechseln. Die Kniegelenke haben sämtlich besondere, gleichfalls auswechselbare Stahleinlagen, und werden die Lager der Excenterachse staubdicht verschlossen. Diese Zerkleinerungsmaschine ersetzt vollkommen den Steinbrecher in Verbindung mit Walzwerk oder Brechschnecke, hat aber

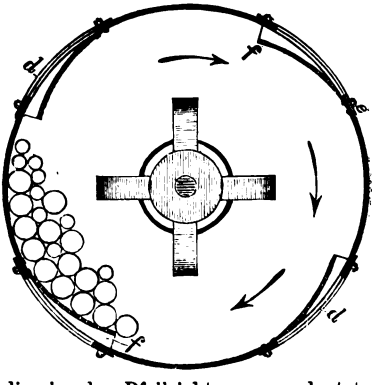
Fig. 83.



diesen gegenüber die Vorteile der billigeren Anschaffungskosten, der Ersparniss an Raum und kostspieligen Fundamenten (D. P. 30477). In der Versammlung des deutschen Cementfabrikanten-Vereins sprach man sich günstig hierüber aus.

Die cylindrischen Kugelmühlen gestatten in ihrer bisherigen Construction nur einen periodischen Betrieb, da die Füllung und Entleerung der Trommel mit Mahlgut immer nur während des Stillstandes der Maschine geschehen konnte. Durch dieses sich oft wiederholende Anhalten, sowie dadurch, dass das bereits auf den nötigen Feinheitsgrad gebrachte Mahlgut mit dem groben, noch zu mahlenden Gut gleichzeitig umläuft, wodurch das erstere dem letzteren bei der Zerkleinerung hinderlich ist, blieb der Betrieb ein langsamer und nur von geringer Leistung. Jenisch in Bromberg sucht dem Uebelstand abzuhelfen durch einen continuirlichen Kugelmühlen-Apparat mit durchlöcherten Auflaufflächen und Sieben (D. P. 38036).

Fig. 84.



Der Cylinder *a*, welcher im Betriebe die in der Pfeilrichtung angedeutete Bewegung annimmt, ist an vier gleich weit entfernten Stellen mit vier über die ganze Breite der Trommel reichenden Abschnitten *b c* versehen, welche durch feine Siebe *d* abgeschlossen sind. Innerhalb der Trommel befinden

sich über den Sieben entsprechend geformte, sägezahnartig eingelegte Auflaufflächen *e f*, durch welche den Kugeln eine Ablenkung vom Kreislauf gegeben werden soll, um beim Herabfallen derselben von diesen Flächen deren Kraftwirkung zu vermehren. Das zur entsprechenden Feinheit zerkleinerte Mahlgut fällt durch die Siebe und wird in einem die Trommel umgebenden Gehäuse *i* aufgefangen, während der in dem Zwischenraume *h* zurückbleibende grössere Rückstand beim Weiterdrehen der Trommel den Kugeln zur fortgesetzten Zerkleinerung von neuem zugeführt wird.

Die bereits früher[1]) erwähnte Trockenpresse von Mitzlaff hat wesentliche Verbesserungen erfahren, indem der hydraulische Druck nun gleichzeitig von oben und unten ausgeübt wird und bedeutend erhöht ist, im übrigen in Bezug auf Dauer und Stärke regulirt werden kann. Dieselbe liefert bei einem Gewichte von 18—20000 kg mit 12—15 HP in 10 Stunden 25—30000 Normalsteine.

Eugen Kreiss in Hamburg empfiehlt eine neue Siebmaschine für Cement und andere scharfe Producte (D. P. 31307, 32191, 34257). Dieselbe ist eine Sichtmaschine, deren Sichtcylinder sehr weit von den Schleudern entfernt ist und Gegenschaufeln besitzt, welche das jeweilig an dem Gewebe zurückbleibende Sichtgut an dem unteren Teile des Sichtcylinders wegschöpfen und im oberen Teile über die rasch rotirenden Schläger ausstreuen. Das Sichtgut trifft dabei möglichst senkrecht und sanft das Sieb, welches dadurch sehr geschont wird und doch quantitativ sehr viel leistet.

Eugen Kreiss hat auch eine neue Transportschnecke eingeführt, die aus einem einfachen Spiraldraht besteht, der ab und zu durch Lager gehalten wird und bei grosser Leichtigkeit mehlförmige Producte durch die Adhäsion derselben fortbewegt. Wenig adhäsionsreiche Körper werden weniger gut gefördert. 100 m lange Schnecken dieser Art sollen sich bewährt haben.

W. Montgomery in Newcastle on Tyne bereitet nach Engl. Pat. 6025, 1885 einen feuerbeständigen Cement folgendermaassen. Es wird ein trocknes Pulver und eine feuchte Masse hergestellt. Jenes besteht aus 50 Proc. fein zerkleinertem Porcellan oder Töpfereiabfall, 40 Proc. Portlandcement und 10 Proc. Mennige. Die Masse wird aus sehr feingemahlenem Abfall von gebrannten Thonwaaren mit etwa 5 Proc. Graphitpulver hergestellt. Das dabei gebrauchte Wasser enthält ein Flussmittel wie Borax oder Natriumcilicat in geringer Menge gelöst. Pulver und feuchte Masse werden in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt.

J. Thomlinson in Carlisle (Engl. P. 1778/1885) versetzt zur Herstellung von Cement gebrannten und gepulverten Gyps mit Borax (Tinkal), so dass auf 1 Ton Gyps 40 bis 50 Pfd. Tinkal kommen. Eventuell sollen noch 10 Pfd. Alaunpulver oder dgl. zugesetzt werden.

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 158.

C. Heintzel in Lüneburg stellt ein Thonerdehydrat und lösliche Kieselsäure enthaltendes Zusatzmaterial für Portland-Cement folgendermaassen her. (D. P. 38692.) 100 Gewichtsteile feinst gemahlener Bauxit oder 100 Gewichtsteile fein gemahlener feuerfester Thon werden mit 50 Gewichtsteilen Schwefelsäure zu einem steifen Brei angerührt. Nach 24stündigem Stehen wird die Masse im Flammofen erhitzt, bis sie hart und hellfarbig geworden ist, alsdann fein gemahlen und mit Wasser zur völligen Schlammbildung aufgekocht. Der heisse, dünne Schlamm wird mit Sodalösung alkalisch gemacht, durch Decantiren wird die Lauge von den flockigen und pulverigen Substanzen geschieden und diese auf's sorgfältigste, zuletzt mit destillirtem Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet, gemahlen und gesiebt. Das in der äusserst feinen Substanz befindliche Thonerdehydrat bewirkt das raschere Abbinden des Cements und die lösliche Kieselsäure die Erhöhung seiner Festigkeit. Wünscht man langsam bindenden Cement in schneller bindenden umzuwandeln, so wird $^1/_4$ bis 1 Proc. des Pulvers innig mit demselben gemischt. Soll der Cement zum Giessen in Leimformen benutzt werden, so ist der Zusatz auf 2 bis 4 Proc. zu erhöhen. Ausser der Beschleunigung des Bindeprocesses wird durch den Zuschlag eine Erhöhung der Festigkeit bewirkt, da die lösliche Kieselsäure desselben mit dem freien Kalk des Cements in chemische Verbindung tritt.

Zusatz von Zucker zu Cement wird von Thomson Hankey empfohlen. Wenn gleiche Teile fein gepulverter Kalk und brauner Zucker mit Wasser gemischt werden, gibt dies einen vorzüglichen Mörtel, der ähnliche Härte wie Portland-Cement erlangt. Auch Cemente sollen durch geringen Zusatz von Zucker sich verbessern lassen. (Thonind. Z. **10**, 47.)

Puzzolan-Cement ist immer noch lebhaft discutirt. R. Bosse in Braunschweig veranlasste die Kgl. Prüfungs-Station in Berlin, in der Fabrik zu Braunschweig fertig gestellten Puzzolan-Cement neben von der Prüfungs-Station erst gemischten Puzzolan-Cement und einem eingesandten Portland-Cement zu prüfen. Die Resultate ergaben nach B.: 1. fertiger Puzzolan-Cement hat grösseres Volumen gegen Portland-Cement, in Folge dessen grössere Mörtel-Ausgiebigkeit und verminderten Mörtelpreis; 2. gleiche Abbindezeit wie Portland-Cement; 3. wesentlich höhere Feinheit, da nur 74 Proc. der Bestandteile zu mahlen sind, während das Uebrige schon Staubkalk ist; 4. fast gleiche Selbstfestigkeit (nur 4 kg Unterschied); 5. mehr als 60 Proc. höhere Zug- und 46 Proc. höhere Druckfestigkeit. Einfache Mischungen haben nicht die gleiche Natur und Wirkung wie eine homogenisirte Mischung gleicher Feinheit. Volumen, Wassergehalt und Bindezeit werden wesentlich reducirt, die Zug- und Druckfestigkeit um 10 Proc. erhöht durch Homogenisirung. Die Mängel, welche man dem Puzzolan-Cement zuschreibt: geringe Erhärtungsfähigkeit an der Luft, geringere Anfangsenergie, daher geringere Frostbeständigkeit und Neigung zum Schwinden, sollen sich auf eine ungenügend abgestimmte chemische Zusammensetzung zurückführen lassen. (D. T. u. Zgl. Z. **17**, 42.)

Das Gegenteil hiervon wird in der letzten Versammlung des Vereins deutscher Cementfabrikanten unter Vorweisung einer grossen Zahl vergleichender Versuche von Schumann, Delbrück, Heyn und Goslich bezüglich Feinheit, Festigkeit, Adhäsion, Frostbeständigkeit und Einwirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure behauptet resp. nachgewiesen.

Versuche über Frosteinwirkung auf frische Mörtel haben der Quaibauleitung in Schandau ergeben, dass Kalk und Cementmörtel durch salzhaltiges Wasser wesentlich frostbeständiger werden.

Das Gleiche fand M. Möller bei Portland-Cement. (Thonind. Z. **11**, 22).

Beobachtung über die Erhärtung von Portland-Cement in längerer Dauer. (Thonind. Z. **10**, 40.)

Die Garbrandtemperatur des Kalkes liegt nach den Versuchen von Le. Chatelier bei 812°. (Thonind. Z. **10**, 42.)

Seger und Aaron untersuchten die Garbrand- resp. Schmelztemperatur von 6 Portland-Cement-Massen verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Herkunft. Die kritische Temperatur liegt für alle um 1450° herum.

Mitteilungen über Trassmörtel von Gerh. Herfeldt (A. Jung-Andernach).

Ueber Schlacken-Cement schreibt L. Tetmajer im Notizbl. d. Ziegler- u. Kalkbrenner-Vereins. **23**, 2.

H. Frühling in Berlin stellt künstlichen Trass folgendermaassen her. Man benetzt Sand oder Bruchstücke von Sandstein mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali in der Weise, dass 5 bis 10 Teile der Carbonate auf je 100 Teile Sand in Anwendung kommen, erhitzt das Gemenge zur lebhaften Rotglut und wirft das glühende Product in kaltes Wasser, worauf man es nach Trennung vom Wasser zu staubfeinem Pulver vermahlt. Die angewendete Menge Alkalicarbonat reicht zur Bildung von Wasserglas nicht hin. Zur Herstellung von hydraulischem Kalk wird das Pulver mit gelöschtem Kalk gemischt. (D. P. 36000.)

G. Lechartier hatte im Laufe von 8 Jahren mannigfach Gelegenheit, Cementarbeiten, wie Belege, Bassins, Grundmauern etc. zu beobachten, welche, aus gut gebranntem Portland-Cement von scheinbar guter Qualität mit Benutzung von gutem Sande durchaus correct ausgeführt, anfangs eine grosse Härte und Festigkeit besassen, nach Ablauf von einem bis mehreren Jahren aber unter Volumenvergrösserung des Cementmörtels der Zerstörung erlagen. Die Volumenvergrösserung des Mörtels vollzog sich unter sehr grosser Kraftäusserung; die einzelnen Stücke behielten eine grosse Härte. Ein zur Herstellung dieser Mörtel benutzter Cement bestand aus

Kieselsäure	17·42	Proc.,
Thonerde und Eisenoxyd . . .	9·82	„
Kalk	43·56	„
Magnesia	29·18	„

In allen bei den in Rede stehenden Fällen benutzten Cementen überstieg der Gehalt an Magnesia 12 Proc., während die Portland-Cemente gewöhnlich nur minimale Mengen Magnesia enthalten. Freie Magnesia kann, wie H. Ste.-Claire Deville gezeigt hat, sich mit Wasser unter Volumenvergrösserung zu einem festen, harten Hydrat verbinden. Diese Hydratation findet, wenn die Magnesia bei sehr hoher Temperatur gebrannt ist, erst nach längerer Einwirkung des Wassers statt. Die von L. beobachtete Erscheinung erklärt sich hiernach einfach. Die aus dolomitischem Mergel bereiteten Portland-Cemente enthielten freie Magnesia, welche sich allmälig hydratisirte, was, da hiermit eine wesentliche Volumenvergrösserung verbunden ist, zur Zerstörung der Bauten führen musste. Diese Erklärung wird noch dadurch gestützt, dass die Veränderung des Mörtels um so schneller erfolgte, je besser das Wasser zutreten und in die Mörtelmasse eindringen konnte, und dass weiter die Menge des in dem Cementmaterial gebundenen Wassers wuchs, je weiter die Zerstörung voranschritt. Ebenso stieg mit beginnender Zerstörung der Gehalt an CO^2 und zwar vom Centrum nach der Oberfläche aus, während umgekehrt die inneren Partien erklärlicher Weise den grössten Wassergehalt zeigten, so dass eine Deplacirung des Hydrats durch Carbonat anzunehmen ist (C. R. **102**, 1223; Thonind. Z. **10**, 44).

In Bezug auf die beim Benetzen pulverförmiger Körper auftretende Wärmetönung zeigt Meissner, dass beim Benetzen von amorpher Kieselsäure, Kohle, Smirgel, Sand etc. mit destillirtem Wasser, Benzol und Alkohol bei 0° und Temperaturen über 0° eine Temperaturerhöhung auftritt. Beispielsweise gaben 9·8 g Kieselsäure und 18·5 g Wasser von 19·1° eine Temperaturerhöhung von 3·52°; 10·1 g Kieselsäure und 17·5 g Benzol von 19·1° eine Temperaturerhöhung von 5·15°; 9·7 g Kieselsäure und 15·5 g Amylalkohol von 19·0° eine Temperaturerhöhung von 6·24°. Die Ursache dieser Temperaturerhöhung vermag Verfasser nicht anzugeben (Thonind. Z. **10**, 43). Immerhin ist damit die Wahrscheinlichkeit nahe gelegt, dass die beim Anmachen von Cement auftretenden Temperaturerhöhungen wenigstens zum Teil auf diese Erscheinung zurückzuführen sind.

E. Michel bringt Beiträge zur Kenntnis des Wesens der Hydraulicität der Cemente. Die Rolle der einzelnen Bestandteile des Cementes bei seiner Erhärtung ist nach den Versuchen Michel's die, dass allerdings Kieselsäure und Thonerde als solche zur Erhärtung der Cemente beitragen, wenn nur die übrigen nötigen Bedingungen gegeben sind, und dass, wie schon von früheren Forschern nachgewiesen, die Kieselsäure vor allem die nachhaltige Erhärtung bewirkt, während die Thonerde das erste Abbinden veranlasst. Nötige Bedingungen zur Erhärtung sind die Wirkung und Menge des Kalkes, die grösstmögliche Dichte und innigste Mischung der Materialien und der Wasserzusatz. Der Kalk spielt eine doppelte Rolle: durch Bindung mit SiO^2 und Al^2O^3 bedingt er direct Erhärtung, durch

Bindung von CO^2 bildet er eine schützende Hülle um die neugebildeten Verbindungen. Die Menge des zur Erhärtung nötigen Kalkes ist viel geringer als gewöhnlich angenommen wird. Von den Verhältnissen $SiO^2 + Al^2O^3 = 1 : CaO = 1{\cdot}8$ ausgehend, steigt bei Abnahme von Kalk die Härte; Proben die nur $^1/_{16}$ Molecul Kalk enthielten, erhärteten noch. Getrocknete und besonders geglühte Kieselsäure giebt viel härtere Körper als Mischungen mit gallertartiger Kieselsäure bei gleichen sonstigen Mischungsverhältnissen. Der Wasserzusatz muss möglichst beschränkt und gleichmässig sein.

Bei den Cementen der Praxis treten lange nicht sämtliche Teile der Cementmasse in Thätigkeit, es ist also nicht zulässig, die Constitution des abgebundenen Cementes durch stöchiometrische Formeln auszudrücken. Die diesbezüglichen Untersuchungen haben vielmehr ergeben, dass bei mehrere Jahre altem Portland-Cement nur etwa der zwanzigste Teil der Bestandteile beim Abbinden chemisch thätig sein konnte, von einer durch die ganze Masse gehenden chemischen Neubildung kann keine Rede sein; die Erhärtung ist vielmehr hauptsächlich eine Verkittung, derart, dass sich das Kalkthonerdesilicat nur auf der Oberfläche der einzelnen Cementkörner bildet und diese zusammenhält. Dass damit die Colloidtheorie von Hauenschild analytisch bewiesen ist, erwähnt Verfasser nicht (Thonind. Z. **10**).

Nach L. C. Levoir können die Aluminate nicht die Ursache der Erhärtung der Cemente sein. Die chemische Analyse hat für die Ermittelung der Qualität der Cemente in dieser Hinsicht keinen Wert. Weitere Beobachtungen führen den Verf. zu dem Schlusse, dass die Ursache der Erhärtung der Cemente in einer Krystallisation zu suchen ist. Er glaubt, dass beim Portland-Cement nach dem Mahlen und Brennen jedes Korn an der Luft Risse bekommt, sich mit wenig Feuchtigkeit und kohlensaurem Kalk überzieht und gummiartige Kieselsäuren bildet, welche nach etwa einem Monat in den krystallinischen Zustand übergehen. Im Sommer erfolgt dieser Uebergang je nach der Temperatur schneller. Die für die Erhärtung des Portland-Cements angesprochene Ursache erklärt auch dasselbe Phänomen beim hydraulischen Kalk. Die vulcanischen Tuffe (Trass) enthalten nur $^1/_2$ Proc. in Salzsäure löslicher Kieselsäure, aber ihr wasserhaltiges Silicat giebt mit dem Kalk, den man beimischt, ein wasserhaltiges Kalksilicat, welches mit der Kohlensäure der Luft gummiartige Kieselsäure liefert, die später krystallisirt (Rec. des trav. chim. durch Thonind. Z. **10**, 26).

H. Hauenschild.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Cement, künstlichem und natürlichem (Tuff, Puzzolane etc.) . .	350 178	3 659 156	405 692	3 455 694

XXIII. Künstliche Steine.

a) **Cementkunststein, Wasserglasmischungen, Magnesiasteine.** Ormerod und Horne in London bereiten nach Engl. P. 3916/1885 leuchtende und wasserdichte Cementsteine, indem sie phosphorescirendes Schwefelcalcium mit Cement vermischen, aus der Mischung Blöcke formen und diese nach dem Trocknen mit einer Auflösung von Paraffin in Naphta tränken.

Jonath in Berlin will nach D. P. 36282 bei dem durch Patent No. 27579 [1]) geschützten Verfahren zum Poliren von Cementkunststein an Stelle des reinen Wasserglases ein Gemisch von Kalklauge und Wasserglas verwenden, um das Ausschlagen des Steines nach dem Poliren zu verhüten.

Die Bowsilate Company in Albany, New-York, stellt eine plastische Masse nach E. P. 5553/1885 in der Weise her, dass eine Lösung von Natriumsilicat (26° B.) mit ungefähr einem Viertel ihres Gewichts an Zinkoxyd und eventuell einem indifferenten Material vermischt wird. Man giebt dann Terpentin oder ein Harz oder eine Mischung von 3 Tln. Terpentin und 1 Tl. Campher hinzu, entwässert die Masse so weit, dass sie bei der Temperatur, bei welcher sie durch Pressung sich vereinigen lässt, nicht mehr an polirte Metallflächen anklebt, und verwandelt sie nach dem Abkühlen in ein feines Pulver. Dieses wird zwischen heissen Formen gepresst. Um Efflorescenzen auf dem gepressten Körper zu verhüten, wird derselbe in eine Lösung von 1 Tl. Chlorammonium oder Chlorcalcium in 2 Tle. Wasser getaucht, bis er nicht mehr alkalisch reagirt.

Nach einem von Brandstätter in Wien angegebenen Verfahren zur Herstellung künstlicher Steine (E.P. 3897/1885) wird fein gemahlener Quarz mit Magnesia und für Herstellung härterer Steine auch noch mit Bleiglätte gemischt. Man kann der Mischung auch noch Marmor oder Kalkstein hinzusetzen. Das Pulver wird nun mit einer concentrirten Wasserglaslösung vermischt und unter hydraulischem Druck gepresst. Die erhaltenen Steine werden getrocknet und gebrannt.

Nach dem E. P. 2836/1883 von Möller in Leipzig soll ein künstlicher Lithographiestein erhalten werden, indem man eine glatte metallische Fläche wiederholt mit einer Lösung von Calciumbicarbonat benetzt und diese bei erhöhter Temperatur verdampft. Dieses Verfahren wird nun nach E. P. 14967/1884 dahin abgeändert, dass der Lösung von Calciumbicarbonat, Kaliwasserglas, Magnesiumbicarbonat und -carbonat und Aluminiumhydroxyd hinzugefügt wird. Ferner soll die Metallfläche nicht blank, sondern gerauht sein.

Donald in Glasgow, gewinnt ein feuerfestes Material nach E. P. 2775/1885 dadurch, dass er gebrannten Bauxit, der möglichst

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 141.

frei von Kieselsäure, Eisen und Alkalien ist, mit Kalkmilch zu einer knetbaren Masse vermahlt. Zuweilen setzt man dem Bauxit eine kleine Menge ungebrannten Thons hinzu. Die so erhaltene Masse dient zur Ausfütterung von Oefen, zur Anfertigung von Ziegeln und überhaupt als feuerfestes Material für Zwecke, bei denen Kieselsäure schädlich wirkt. — Ein anderes Material wird aus Chromerz bereitet, welches man zu Sandkorngrösse zerkleinert und dann mit in Kalkmilch oder Wasser angerührtem, gebranntem oder ungebranntem Bauxit zu einer knetbaren Mischung verarbeitet. Hierbei empfiehlt es sich, der Masse eine kleine Menge von faserigem Asbest oder Jute hinzuzusetzen, um die Masse beim Trocknen zusammenzuhalten. Dieses Material wird besonders verwendet für die Chromerzschmelzöfen und für solche Oefen, in denen die zur Chromerzschmelze erforderlichen Alkalisalze bereitet werden.

F. Maxwell Lyte in London hat in E. P. 4889/1885 ein Verfahren zur Herstellung von Tiegeln, Muffeln, Ofenteilen, Düsen, Röhren etc. aus Magnesia angegeben. Magnesit oder Magnesia wird bei starker Weissglut calcinirt, gemahlen und gesiebt und dann wiederholt so lange geglüht und hernach gesiebt, bis die Magnesia genügend dicht geworden ist. Sie wird dann mit Wasser allein oder mit Wasser, dem 6 bis 0 Proc. Magnesiumhydroxyd oder 15 Proc. weniger stark gebrannte Magnesia zugemischt sind, oder mit der Lösung eines Magnesiumsalzes oder auch mit verdünnter Säure angerührt und bis zur Formbarkeit durchgeknetet. Der Masse kann man feinzerteilte Kohle oder auch Sägespäne, Mehl oder andere organische Substanzen hinzusetzen.

b) **Diverse plastische Massen.** Nach Ind. Bl. 1886, 230 wird eine plastische Masse, welche so hart und glänzend wie Celluloid und dabei feuersicher ist, in folgender Weise erhalten. Zu einer Lösung von 200 Tln. Caseïn in 5 Tln. Ammoniaklösung und 400 Tln. Wasser werden 240 Tle. Aetzkalk, 150 Tle. essigsaure Thonerde, 50 Tle. Alaun, 1200 Tle. Calciumsulfat und 100 Tle. Oel hinzugesetzt. Die Masse wird gut durchgeknetet und zu Blättern gewalzt. Die Blätter werden getrocknet und in heisse Metallformen gepresst oder auch gepulvert, worauf das Pulver unter starkem Druck geformt wird. Die geformten Gegenstände werden in eine Lösung von 10 Tln. Phosphorsäure in 100 Tln. Wasser getaucht, getrocknet, polirt und mit Schellackfirniss lackirt.

Sporny und Zarski in Warschau stellen ein Dachdeckungsmaterial aus Holzfournierplatten her, Ind. Bl. 1886, 102. Es werden mindestens drei übereinanderliegende Fournierblätter derartig mit einander verleimt, dass sich die Fasern kreuzen. Die Platten werden mit Teer durchtränkt und auf der äusseren Seite mit einer Asphaltschicht bedeckt, in welche, noch während sie warm ist, kleine Steinstücke oder Kiesel eingepresst werden, während man die innere Seite der Platten mit Wasserglaslösung imprägnirt.

Weickel in Worms hat ein Verfahren zur Herstellung einer

formbaren Masse für Bausteine, Wärmeschutzmassen etc. aus Gerbereiabfällen im D. P. 38325 angegeben. Die Masse besteht aus einem Gemisch von 1 bis 2 Vol. Haarkalk (Aescherkalk), 1 bis 3 Vol. zerkleinerte Lederabfälle der Weissgerbereien, 4 bis 10 Vol. benutzte Gerberlohe und 1 bis 10 Vol. Wasser.

c) **Asphaltmassen.** Zur Analyse von Asphalt pulverisirt man nach Bein, Rep. analyt. Chem. **6**, 33, 5 bis 8 g und bestimmt zunächst in 0·8 bis 1 g der Probe durch Trocknen bei 100° die Feuchtigkeit. Dann giebt man etwa 3—5 cbcm frisch destillirtes Terpentinöl zur getrockneten Probe, rührt gut um, indem man einen Moment erwärmt, und saugt dann die Lösung schnell durch ein gewogenes Filter ab. Die Behandlung mit 3—5 ccm Terpentinöl wird 3 bis 4 Mal wiederholt, so dass die zuletzt zur Probe hinzugesetzte Flüssigkeit klar bleibt. Man wäscht dann die Probe und das Gläschen mit 3—4 cbcm absolutem Alkohol oder Aether 4 bis 5 Mal aus und spritzt mit der Waschflüssigkeit den Niederschlag ganz auf das Filter. Dieses wird nach dem Trocknen gewogen; man erhält so sämtliche anorganische Stoffe des Asphaltes und durch Abzug vom Trockengewicht das Bitumen nebst etwa in Spuren vorhandenem Schwefel. Wird der anorganische Teil auf dem Filter wiederholt mit heisser Salzsäure übergossen, so gehen besonders Kalk, ferner Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia in Lösung und können darin bestimmt werden, während die in Salzsäure unlöslichen anorganischen Bestandteile auf dem Filter bleiben.

Iwan, Asphalt mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Val de Travers (Canton Neufchâtel, Schweiz). Oest. Z. f. Berg- und Hüttenwesen **34**, 192. Arthur Lehmann.

XXIV. Explosivstoffe.

1. Schiesspulver.

Die Herstellung des braunen prismatischen Pulvers,[1]) das so viel von sich reden macht, ist noch immer in Dunkel gehüllt, welches durch die Erzeuger absichtlich vergrössert wird. Ursprünglich nannte man es Cacao-Pulver, später hiess es, die Kohle sei aus Torfmull gemacht. Nun erfährt O. Guttmann (Dingl. **263**, 149), dass man in der betreffenden Fabrik allerdings einen Haufen Torfstreu geheimnisvoll zugedeckt hatte, dass aber in Wirklichkeit Roggenstroh dazu mit überhitztem Dampfe gedarrt werde und dass die neue englische Fabrik in Chilworth derartiges Stroh sogar aus Deutschland einführe. Das braune Pulver findet bei den verschiedenen Heeresverwaltungen immer mehr Eingang und es scheint für schwere Geschütze allgemein benutzt zu werden. Dagegen soll es sauer reagiren und dadurch einen Einfluss auf die Rohrwände befürchten lassen, was wohl übertrieben ist.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 165.

Ebenfalls einen neuen kohlenstoffhaltigen Bestandteil für das Schiesspulver wenden Remmers und Williamson in Glasgow (Engl. P. 13582 vom 9. Novbr. 1885) an. Braunkohle oder Holzkohle, oder ein Gemisch beider, wird gepulvert und mit Wasser zu einem dünnen Schlamm angerührt, der behufs Abscheidung von Kieselsäure und anderen schweren Beimengungen in Trögen entlang geführt wird. Das Wasser wird dann abgezogen und der Brei mit Schwefelsäure oder einer anderen Säure behandelt, worauf die Masse nach sorgfältigem Waschen und Trocknen zum Gebrauch fertig ist.

Ein Verfahren zur Herstellung von Schiesspulver, bei welchem der Schwefel durch solche Mengen eines Ammoniaksalzes ersetzt ist, dass bei der Entzündung Kaliumamid entsteht, wurde Fr. Gaens in Hamburg patentirt (D. P. 37631). Statt des beim gewöhnlichen Schiesspulver gebräuchlichen Schwefels wird ein Ammoniaksalz, z B. Ammoniumnitrat angewendet. Das Kaliumamid, eine bei höherer Temperatur flüchtige Verbindung, die den Nutzeffect des Pulvers erhöhen soll, wird als Ammoniak, verbunden mit Stickstoffkalium, aufgefasst. $3KH^2N = 2NH^3 + K^3N$. Letzterer explosiver Körper bedingt wesentlich die dem gewöhnlichen Schiesspulver gegenüber gesteigerte Wirkung dieses neuen Pulvers.

Zur Herstellung von Schiesspulver in Lagen von verschiedener Korngrösse will H. St. Maxim in London (D. P. 37430) den Salpeter in 0·025—0·125 mm, Schwefel und Holzkohle in 0·00025 mm grossen Stückchen verwenden. Bei der Bildung von Patronen werden Schichten verschiedener Pulversorten so übereinander gelagert, dass die Salpeterkrystalle in jeder der Schichten eine von den Salpeterkrystallen in den anderen Schichten abweichende Grösse haben und stets in den zuerst zur Entzündung kommenden Lagen grösser als in den nachher sich entzündenden Lagen sind, so dass hierdurch der Druck auf das Geschütz und Geschoss anfänglich klein sein und zum Schlusse erst wachsen soll. O. Guttmann (Dingl. **268**, 152) bemerkt hierzu sehr richtig: Ein solches Verfahren ist umständlich, und überdies erscheint es fast unmöglich, auf diesem Wege gleichmässige Patronen herzustellen.

Gepresstes Schwarzpulver wird seit Dec. 1885 im Bergwerk von Wieliczka ausschliesslich verwendet. Vergleichende Sprengproben mit losem und gepresstem Schwarzpulver ergaben, dass 15 Gwtle. des letzteren dieselbe Wirkung haben wie 20 Gwtle. loses Pulver. Da der Preis für 1 Ctr. gepresstes Pulver auf 63 fl und für 1 Ctr. loses Pulver auf 54 fl zu stehen kommt, so stellt sich der Aufwand für dieselbe Leistung bei Anwendung von gepresstem Pulver auf $^7/_8$ des Betrages bei Anwendung von losem Pulver. Ausserdem bieten die gepressten Pulverpatronen eine grössere Sicherheit dar (Oe. Z. 1886, 146).

Ueber die Zerstörung der Geschützrohre durch Pulvergase hielten Abel und Oberst Maitland in Woolwich Vorträge in der Herbstversammlung des *Iron and Steel* Instituts. Die hohe Wärme bei der Ex-

plosion bedingt ein Erweichen, wenn nicht gar ein Schmelzen der Oberfläche; hierzu kommt noch der chemische Einfluss des Schwefels und der mechanische der Explosionsproducte auf das erweichte Metall. Die grossen Ladungen mit relativ langsamer Verbrennung bei den modernen Geschützen vergrössern die Gefahr.

Eine Steigerung der Sprengkraft des Schiesspulvers durch Vermehrung der Entzündungsmittelpunkte will Ernst Sasse (D. chem. Z. 1886, No. 20) dadurch erreichen, dass er einen vielmal unterbrochenen Kupferdraht durch die Sprengpulvermasse derartig windet, dass seine Unterbrechungen möglichst gleichförmig verteilt sind. Es wird dann ein durchschlagender elektrischer Funken die Sprengladung an zahlreichen Punkten fast gleichzeitig entzünden, wodurch die Vergasungszeit verkürzt, die Sprengkraft entsprechend erhöht werden soll. S. schlägt vor, durch die Mitte einer Langgranate oder einer Torpedosprengladung eine entsprechend geführte, durch einen schwachen Vorsteckbolzen gehaltene Percussionsstange gehen zu lassen, deren Zähne unmittelbar vor Zündpillen ruhen. Wenn dann im Momente des Anpralls der Vorsteckbolzen bricht und die Zahnstange im Innern der Sprengladung mehrere Zündpillen gleichzeitig zur Detonation bringt, so würde die Vergasung entsprechend beschleunigt, die Sprengkraft in gleichem Masse erhöht werden. — Es ist wohl zu beachten, dass dies nur Vorschläge sind, welche durch das Experiment noch nicht erprobt wurden.

Chlor- und Kalk-Gehalt des Schiesspulvers. Nach Cronquist in seiner Abhandlung „Studien über Geschützpulver“ (*studier öfver Kanonkrut*) enthält das Schiesspulver wechselnde Mengen von Chlor und Kalk.

Es betrug der Chlorgehalt in 10000 Tln.:

Deutsches grobkörniges Pulver aus Rottweil . .	2
„ braunes prismatisches Pulver aus Rottweil	9
„ 50 mm prismatisches Pulver aus Düneberg	2
„ grobkörniges Pulver aus Hamm . .	15
„ prismatisches Pulver aus Hamm mit Kanälen	5
Englische Pulversorten	2—32
Gewisse Amerikanische Pulver im Maximum . .	65—74.

Der Kalkgehalt betrug in 10000 Tln.

Düneberger 50mm prismatisches Pulver	0·4
Englisches Waltham-Abbey	1·1
Amerikanisches Pulver	10·0

Das Chlornatrium des Salpeters setzt sich nach Cronquist mit Calciumsulfat um zu Chlorcalcium und Natriumsulfat. Ersteres zieht Feuchtigkeit an, diese löst etwas Salpeter auf, und in Folge der Capillarität des Kornes durchdringt die Lösung nach und nach das ganze Korn, wodurch ein Teil des Salpeters entmischt wird. Hierin liegt eine Ursache, weshalb Pulver nach längerem Lagern ungleich in seiner Wirkung wird.

Der in den 50—60° warmen Trockenöfen der Schiesspulverfabriken

auftretende eigentümliche Geruch wird nach Berthelot (C. r. **100**, 1326) durch Verflüchtigung von Schwefel verursacht. Ein Sublimat aus einem solchen Trockenofen zeigte die Zusammensetzung von 98·84 Proc. Schwefel, 0·90 Proc. Kaliumnitrat und 0·26 Proc. Kohle.

Neuerungen in der Herstellung von Schiesspulver liessen sich patentiren Ch. Liebrecht (Engl. P. 6632 v. 18. 1886) und T. Nordenfelt, Westminster, England und V. A. Meurling, Christianstad, Schweden (Ver. St. P. 362899 vom 10. Mai 1887).

2. Schiesspulverähnliche Mischungen.

Ueber das zahllose Heer der Chlorat- und Pikrat-Pulver giebt das Werk des schwedischen Ingenieurs A. Werner Cronquist „Lehrbuch der Explosivstoffe" (*Lärobok om de häftiga sprängämnena.* Stockholm 1886) einen sehr interessanten Ueberblick, den wir hier im Auszuge (nach Ind. Bl. **1887**, 83, 91, 99 u. 108) mitteilen.

a) **Chloratpulver.** 1. Berthollet's Knallpulver besteht aus Pulver, in welchem der Salpeter durch chlorsaures Kali ersetzt ist.

2. Kellow und Schort's Pulver ist eine Mischung aus chlorsaurem Kali und Kali- und Natronsalpeter, Schwefel und Sägespänen.

3. Knaffl's Pulver ist, zusammengesetzt aus 46 Tln. chlorsaurem Kali, 26 Tln. Salpeter, 25 Tln. Schwefel und 10 Tln. ulminsaurem Ammoniak und ist gut getrocknet. (Als Ulminsäure wird einer der Stoffe bezeichnet, welche bei der Humusbildung im lockeren Ackerboden entstehen).

4. Sharp und Smiths's Pulver ist dem Knaffl'schen ähnlich, nur ist das ulminsaure Ammoniak durch Weinstein und gelbes Blutlaugensalz ersetzt.

5. Spencer's Pulver ist vorgeschlagen worden zur Anwendung in Schusswaffen und besteht, neben 40 bis 60 Proc. chlorsaurem Kali, wesentlich aus Steinkohlenpulver, doppeltkohlensaurem Natron, Sägespänen, Holzkohle und Salpeter.

6. Erhardt's Pulver wurde hergestellt: für Bomben aus gleichen Teilen chlorsaurem Kali und Tannin (aus Acacia), für Artilleriewaffen aus denselben Bestandteilen neben Salpeter, alle drei in gleicher Menge; zum Sprengen im Bergbau aus 4 Tln. Holzkohle, 2 Tln. Tannin, 1 Tle. Salpeter und 1 Tle. chlorsaurem Kali.

7. Melland's Papierpulver wird fabricirt aus ungeleimtem Papier, das eine Stunde lang behandelt wird mit einer kochenden Lösung von 9 Tln. chlorsaurem Kali, 45 Tln. Salpeter und 3·25 Tln. gelbem Blutlaugensalz in 80 Tln. Wasser, gemischt mit 3·25 Tln. Holzkohlenpulver und einer geringen Menge von Stärke und chromsaurem Kali, worauf das Papier bei 110° getrocknet und in Form von Patronen gebracht wird, welche nach Bedürfnis mit einer Lösung von Nitrocellulose in Essigsäure collodiirt werden.

8. Poudre-gay ist dem Melland'schen Papierpulver verwandt.

9. Niesser's Pulver ist eine Mischung von 45 bis 60 Tln. chlorsaurem Kali mit 40 bis 55 Tln. Weinstein und einer geringen Menge gelben Blutlaugensalzes.

10. Weisspulver oder Augendre und Pohl's Pulver, deutsches Weisspulver, auch amerikanisches Pulver genannt, besteht aus ungefähr 2 Tln. chlorsaurem Kali, 1 Tl. Zucker und 1 Tl. gelbem Blutlaugensalz. Es erweckte im Anfange der fünfziger Jahre die Aufmerksamkeit als Nebenbuhler des Schwarzpulvers, aber es war offenbar zu brisant. Man bedient sich desselben heute noch zur Lüftung von Handrammen beim Festkeilen von Pfählen (Shaw's Construction) und zwar derart, dass jeder Schlag, welcher den Pfahl und eine darauf gelegte Sprengstoffpatrone trifft, diese zur Explosion bringt, wodurch einerseits der Stoss der Handramme gegen den Pfahl, der in einem leichten Mörser eingefasst ist, verstärkt und demnach der Pfahl mit grösserer Kraft niedergetrieben wird, andererseits die Ramme in die passende Höhe geschleudert wird.

11. Hafenegger's Pulver ist eine Abart des vorhergehenden.

12. Hahn's Pulver ist zusammengesetzt aus 367 Tln. chlorsaurem Kali, 168 Tln. Schwefelantimon, 18 Tln. Kohle und 46 Tln. Walrath.

13. Callon's Sprengstoff besteht aus einer Mischung von chlorsaurem Kali und Auripigment, einem Sprengsatze, dessen Rauch noch gefährlicher ist als der des vorher genannten, Antimon enthaltenden.

14. Köppel's Sicherheitssprengstoff besteht aus chlorsaurem Kali neben Natron- und Kalisalpeter und Schwefel.

15. Sandoz' Sprengstoffe sind zusammengesetzt aus den Bestandteilen des Schwarzpulvers in demselben Verhältnis wie im Pulver, nebst chlorsaurem Kali, Antimonmetall und Roggenmehl.

16. Devine's Sprengstoff besteht aus Nitrobenzol und chlorsaurem Kali.

17. Benedict's Knallpräparat enthält auf 1 Tl. amorphen Phosphor 4 Tle. Mennige und 1 Tl. chlorsaures Kali.

18. Asphalin ist ein Gemisch aus 36 Tln. pyroschwefelsaurem Kali, 28 Tln. Kalisalpeter und 9·6 Tln. Glycerin neben einem für sich gehaltenen Gemenge aus gleichen Teilen chlorsaurem Kali und Kohle.

19. Tschirner's Sprengstoff besteht aus 5 Tln. chlorsaurem Kali, 1 Tl. Nitrophenol und 1 Tl. Teer.

20. Santlaville's Sprengstoff ist Cellulose, welche in eine kochende Lösung von chlorsaurem Kali getaucht und hierauf getrocknet wurde.

21. Rackarock[1]) ist rot gefärbtes chlorsaures Kali in Patronen, welche bei der Anwendung in Nitrobenzol eingetaucht werden, bis die Gewichtszunahme 33 Proc. beträgt. Rackarock special[2]) ist derselbe Körper, nur mit dem Unterschiede, dass das Nitrobenzol 12—16 Proc. Pikrinsäure enthält.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 173. — [2]) Ibid. S. 174.

22. Björkmann's Vigorit ist nitrirter Syrup mit chlorsaurem Kali, Salpeter und Cellulose.

23. Berg's Nitropulver enthält chlorsaures Kali, Kali- oder Natronsalpeter und nitrirte Kohlenwasserstoffe.

24. Wahlenberg's und Sundström's Sprengstoffe bestehen aus chlorsaurem Kali mit nitrirten Kohlenwasserstoffen und Ammoniaksalpeter.

25. Bengalin ist Kleie, die in eine Lösung von chlorsaurem Kali eingetaucht wurde und zwar werden 3 Tle. Kleie auf 2 Tle. des Salzes genommen.

26. Parone's Sprengstoff ist aus chlorsaurem Kali und Schwefelkohlenstoff zusammengesetzt.

27. Brain's Sprengpulver enthält chlorsaures Kali und Salpeter, Holzkohle und Sägespäne aus Eichenholz, zusammen 6 Tle. auf 4 Tle. Nitroglycerin.

28. Weber's Pulver besteht aus chlorsaurem Kali mit Kohle, Oel und Pyroxylin.

29. Himly's Pulver ist zusammengesetzt aus einem Gemenge von 1 Tl. Pech oder festem Kohlenwasserstoff, 3 Tln. Kalisalpeter und 4 Tln. chlorsaurem Kali, welches mit Benzin gemischt wird, um den festen Kohlenwasserstoff anzufeuchten, dann gepresst, getrocknet und wie gewöhnliches Pulver gekörnt wird.

30. Vriel ist Pulver, in welchem 1 Teil des Salpeters durch chlorsaures Kali ersetzt ist.

31. Norwegische Knallzündröhren für Kanonen enthalten 6 Tle. chlorsaures Kali, 2 Tle. Schwefel und 1 Tl. Kohle. Für die norwegischen Frictionszündröhren besteht der Satz aus 8 Tln. chlorsaurem Kali, 8 Tln. Schwefelantimon, 2 Tln. Schwefel, 2 Tln. Kohle und 5 Tln. Gummilösung. Für Hinterladerkanonen enthalten sie 1 Tl. chlorsaures Kali, 1 Tl. Schwefelantimon und 2 Tle. Glaspulver.

32. Horsley's Knallsatz ist ein Gemenge aus 1 Tl. Galläpfelpulver mit 3 Tln. chlorsaurem Kali. Es wurde in Oesterreich eine Zeit lang angewendet für die Zündhütchen der Infanteriegewehre, dürfte sich aber nicht bewährt haben.

33. Abel's Zündröhren enthalten chlorsaures Kali und Phosphor-Kupfer.

Diese grosse von Cronquist gegebene Liste der Chloratpulver ist noch keineswegs vollständig. Wir erinnern nur an Vulcanit[1]) und an die neuen Chloratpulver von Maxwell und Lewall, von Lindsley und von Hannan, welche sämtlich im Techn.-chem. Jahrb. 8, 191 besprochen wurden.

b) **Pikratpulver.** 1. Designolle's Pulver ist eine Mischung entweder aus gleichen Teilen Kalisalpeter und pikrinsaurem Kali oder aus 45 Proc. des ersteren und 55 Proc. des anderen Körpers. Dieser Sprengstoff wird bei Bouchet in einem pulverförmigen, etwas feuchten Zustande zusammen-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 146.

gearbeitet, gepresst und gekörnt und findet Anwendung in Bergwerken und als Füllungsmaterial für Granaten u. dgl. Zur Anwendung desselben zu Schusswaffen wird er mit Holzkohlenpulver vermischt, so dass das Verhältnis wird für:

	Pikrinsaures Kali.	Salpeter.	Kohle.
Kanonenpulver, gewöhnl. . . .	16·4	74·4	9·2
„ „ . . .	9·6	79·7	10·7
„ für grob. Kaliber	9·0	80·0	11·0
Handgewehrpulver	28·6	65·0	6·4
„	22·9	69·4	7·7

Brugère in Frankreich und Abel in England wandten ungefähr gleichzeitig 54 Tle. Ammoniumpikrat in Mischung mit 46 Tln. Salpeter als Sprengstoff an, die Mischung ist sowol zur Füllung von Granaten, als für Handfeuerwaffen bestimmt.

2. Heraklin und Diorrexin[1]) bestehen aus Sägespänen, welche mit Pikrinsäurelösung getränkt und darauf mit Kalium- oder Natriumnitrat und Schwefel gemischt sind.

3. Der Nobel'sche Pikratsprengstoff besteht aus gleichen Teilen pikrinsaurem Bleioxyd oder Kali und Kalisalpeter mit einem Zusatze von 0·1 Proc. Gummi, ferner mit Sprenggelatine und Schiessbaumwolle (Ueber „Melinit" siehe unten).

4. Bronolith[2]) wird eine Mischung von pikrinsaurem Baryt-Natron und pikrinsaurem Bleioxyd-Natron mit Kalisalpeter und hoch nitrirtem Naphtalin genannt.

5. Borlinetto's Sprengstoff, welcher aus 10 Tln. Pikrinsäure, 10 Tln. Natriumnitrat und 8·5 Tln. Kaliumchromat bestand, war weder gegen Stoss, noch gegen Reibung empfindlich und fand keine grosse Anwendung.

Im Anschlusse hieran sei der vielbesprochene neue Sprengstoff Melinit berücksichtigt. Derselbe ist eine Mischung von Pikrinsäure mit Collodium oder Nitrocellulose. Von letzterer wird zuerst eine ätherische Lösung hergestellt, in welche man dann die Pikrinsäure einträgt. In dem Patente von E. Turpin in Paris (D. P. 38734) werden dem Melinit alle möglichen schönen stabilen Eigenschaften nachgerühmt, wie dies genau ebenso bei jedem neuerfundenen Sprengstoff geschieht. In seltsamem Contraste hierzu steht die Thatsache, dass die bekannte Explosion von Belfort nach Berthelot „durch die chemische Reaction zwischen dem Melinit und dem Metalle der Bombe unter dem Einflusse der Feuchtigkeit" hervorgerufen wurde, und dass Scheibler die mit der Zeit eintretende Selbstzersetzung des Melinits unter Bildung von Zucker nachgewiesen hat. In Frankreich behauptete man zwar, dass Scheibler unmöglich richtiges Melinit in Händen gehabt haben könne, hat aber doch inzwischen die Fabrikation dieses Sprengstoffes, welche bereits 50 Mill. Frcs. verschlungen, eingestellt.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 145. [2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 188.

Erwähnt sei hier noch, dass Turpin die Unempfindlichkeit der Pikrinsäure erhöhen will: 1. durch Compression, wodurch gleichzeitig die Dichtigkeit vermehrt wird. Die Pikrinsäure verhielte sich somit umgekehrt wie die Schiesswolle, deren Sensibilität durch Comprimiren gerade wesentlich erhöht wird; 2. durch Vermischen mit einer Lösung arabischen Gummis oder mit irgend einem geeigneten Fett, z. B. schweren Oelen, welche letztere die Pikrinsäure nach dem Trocknen der Mischung unlöslich machen; 3. durch Vermischen mit einer etwa 3—5proc. Gallerte von Collodium in einer Alkohol- und Aethermischung. Die Pikrinsäure soll hierdurch derart verdichtet und zusammengeballt werden, dass sie bequem in jede beliebige Form gebracht werden kann. Die auf vorgenannte Weise erhaltene Masse wird in geschlossenen Behältern schon durch 1—3 g Knallsilber zur Explosion gebracht. Das Maximum an Unempfindlichkeit erlangt die Masse beim Schmelzen. Die geschmolzene Pikrinsäure verhält sich ähnlich wie angefeuchtete Schiesswolle, d. h. man kann sie auch unter Wasser durch ein Zündhütchen, welches trockene Pikrinsäure enthält und selbst durch Knallsilber entzündet wird, zur Explosion bringen. — Wir haben uns mit dem vorläufig verunglückten Melinit etwas eingehend beschäftigt, weil vielleicht spätere Versuche in ähnlicher Richtung erfolgreicher sein können.

3. Schiessbaumwolle.

Ueber die Fabrikation der Schiesswolle in Kruppamühle (Oberschlesien) berichtet K. in der Chem. Z. (1887, 37 u. 51): Aus englischen Twisten resp. den Abfällen dieser Stoffe wird mittelst des Reisswolfes wieder fein zerteilte Baumwolle gerissen und diese durch mechanische Vorrichtungen bekannter Art in die Form von Watten gebracht, die in Rollen von etwa 0·5 m Höhe aufgestellt werden. Die Salpetersäure wird am Orte gewonnen. Jeder Ofen enthält zwei eiserne Retorten für je 8 Ctr. Natronsalpeter, und muss das Feuer in 6 Stunden so geleitet sein, dass die eine Retorte warm, die andere dagegen kühl geworden ist. Jede Retorte ist mit 6 cascadenartig aufgestellten Bombonnes verbunden. Das Erhitzen hört auf, wenn der Hals des 4. Gefässes anfängt, warm zu werden.

Die Wollwatte wird wenige Minuten in das Säuregemisch getaucht, alsdann von den mechanisch anhaftenden Säuren durch schwaches Drücken in der Hauptsache befreit, dann aber nicht, wie dies bei der Fabrikation im Kleinen geschieht, sorgfältig ausgewaschen, sondern in der Menge von immer 1 kg in kleine Thontöpfe gebracht, die mit einem losen Deckel versehen werden. In diesen bleibt die nitrirte Wolle 24 Stunden. Alsdann wird ihr durch Ausschleudern die noch freie Säure entzogen, und dann erst wandert sie in grosse Waschbottiche, um durch wiederholtes Waschen mit reinem Wasser von den letzten Säurespuren befreit zu werden. Die gefährlichste Arbeit bildet das Pressen der Schiessbaumwolle. Die nitrirte Wolle kommt nacheinander auf mehrere, immer höheren Druck ausübende

Pressen. Bei der letzten Presse darf der Arbeiter während der Arbeit nicht herangehen. Von einem Sicherheitshäuschen aus wird die Presse an- und abgelassen. Die gepresste Masse erhält durch Messer und Feile ihre Vollendung. Je nach dem Zweck und dem Wunsche des Abnehmers werden cylindrische oder prismatische Stücke, ja auch vollständige Formsteine gepresst. Das Trocknen geschieht, wenn es das Wetter gestattet, im Freien, wo die einzelnen Stücke auf hölzernen Latten ruhen, sonst im Trockenhäuschen. Besonderes Interesse bietet der Raum, in welchem die Vorräte an fertigem Material aufgespeichert sind. Wenn man in den leichtgebauten Raum eintritt, ohne Kenntnis von der inneren Beschaffenheit der Waare zu haben, würde man meinen, in einer Chamottewaarenfabrik zu sein, so gleicht die Waare in ihrer Farbe und ihren Formen den genannten Fabrikaten.

Für die preussischen Torpedos hat das Sprengmaterial die Form eines etwa 4—4½ dm hohen, oben offenen Kegels. Der letztere ist nicht etwa aus einem Stück, sondern besteht aus einem schornsteinähnlichen Aufbau von Façonstücken, die einzelnen Teile sind ohne Bindemittel nach Art des gewöhnlichen Maurerverbandes aufeinander gelegt. In die obere Oeffnung wird für den Gebrauchsfall die Schlagröhre eingeschoben. Die Füllungen der österreichischen Torpedos stellen im Gegensatz hierzu einen cylindrischen Körper vor, der in seinen einzelnen Teilen ähnlich wie der vorige aufgebaut ist.

Die Wolle erhält nach dem Nitriren noch einen Zusatz von 1—2 Proc. Alkali. Es wird dieser Zusatz von den Auftraggebern verlangt, um der Selbstentzündlichkeit des Präparates mit Sicherheit vorzubeugen. In der so gelieferten Form ist die Schiessbaumwolle ohne jede Gefahr zu transportiren. Wiederholte Versuche haben gelehrt, dass die Explosion weder durch Schlag allein, noch durch Entzündung allein erfolgt; Schlag und Entzündung müssen vielmehr gleichzeitig wirken.

Nach E. Allary (Bull. soc. chim. **1887**, 102) werden die rückständigen Säuren der Schiesswollbereitung zuerst durch Decantation, dann durch Filtration über Quarz von Schiessbaumwollteilchen befreit und alsdann einer einfachen Destillation unterworfen. Es wurden hierbei aus 100 kg erhalten: 10 kg Salpetersäure von 50° B., 6·3 kg Salpetersäure von 10° B. und 82·3 kg klare farblose Schwefelsäure von 62° B. Letztere lieferte bei weiterer Destillation 67·5 kg Säure von 66° B. Die so regenerirten Säuren sind hinreichend concentrirt, um wieder zur Schiesswollfabrikation benutzt zu werden. Die Salpetersäure muss gebleicht werden.

Die Herstellung einer feinkörnigen Nitrocellulose hat die Deutsche Sprengstoff-Actiengesellschaft in Hamburg angegeben (D. P. 36061). Sie verwendet hierzu die Abfälle der schwunghaft betriebenen Steinnussknopffabrikation. Die Steinnuss enthält bis 92 Proc. Cellulose. Ihre etwa 0·0025 mm grossen hexagonalen Zellen zeigen eine regelmässige Durchlöcherung, wodurch sie der Nitrirsäure eine grosse Angriffsfläche dar-

bieten. Die Früchte werden geschält und fein gepulvert. Durch Auskochen des Pulvers mit Natronlauge werden die geringen Mengen stickstoffhaltiger Substanz, Fett, Dextrose, Pectin und Dextrin entfernt. Das Mehl wird gewaschen, getrocknet und nitrirt. Das Product ist sehr feinkörnig, nicht filzend, und die Körner besitzen grosse Glätte.

Verfahren zur Herstellung von Patronenhülsen bezw. eines Sprengstoffes aus Schiessbaumwolle (D. P. 36718). Max von Wendland in Bernried. Gewöhnliche Schiessbaumwolle wird mit einer wässrigen Lösung von chlorsaurem Kali getränkt und getrocknet. Dieselbe wird sodann entweder mittelst Collodium aufgelöst und durch Aufgiessen dieser Masse auf Glasplatten in Form von Blättern gebracht, welche sodann zur Herstellung der Patronen dienen. Oder aber die wie oben angegeben vorbereitete Schiessbaumwolle wird in feine Teile zerschnitten und auf 100 Teile mit 12—14 Teilen Collodium bespritzt und getrocknet, worauf sie als Schiess- bezw. Sprengpulver verwendet wird.

Körnige Nitrocellulose (besonders Dinitrocellulose) von gleichmässiger Härte wird nach dem Engl. P. 8951/1886 von Johnson durch Behandeln mit Campher hergestellt. Die Nitrocellulose kann rein, oder mit Kalium- oder Bariumnitrat, Hydrocellulose, Holzmehl, Stärkegummi, Lampenruss oder Holzkohle vermischt sein. Die Körner werden zunächst behufs Entfernung von Feuchtigkeit erhitzt und dann mit einer Lösung von Campher in Petroleumbenzin (jedenfalls aber in einer unter 100° siedenden Flüssigkeit) gesättigt. Die mit der Lösung gesättigten Körner werden zur Verdampfung des flüchtigen Lösungsmittels erwärmt. Sodann wird auf eine, 100° nicht übersteigende Temperatur erhitzt, wobei der Campher auf die Körner einwirkt und ihnen die geforderte Härte giebt. Schliesslich wird der Camphor durch Sublimation, Verdampfung oder Auswaschen entfernt.

Verfahren und Apparate zum Waschen, Entfärben und Trocknen von Pyroxylin liess sich Mowbray (Ver. St. P. 349658 und 349659) patentiren.

Anhang: Das Celluloid.

Die Anwendung des Celluloids zum Schutze von Schiffsböden gegen Ablagerung von Pflanzen oder Muscheln hat sich nach Dingl. (**261**, 354) bewährt. Man befestigt am Schiffsboden eine ungefärbte Celluloidplatte von etwa 1·5 mm Stärke und 1 qm Fläche. Dabei sei noch bemerkt, dass der Preis des Celluloids gegenwärtig auf etwa 6 M. pro 1 kg gesunken ist.

Herstellung von Celluloidfirnissen (D. P. 27031 *Compagnie générale de chromolithie* in Paris). Ein schwammförmiges Celluloid wird hergestellt, indem die Celluloidmasse gleich nach der Bereitung einem Vacuum ausgesetzt wird, so dass Alkohol und Campher rasch verdampfen. Auch kann man die noch feuchte Masse mit Löchern versehen und dann rasch trocknen. Dieses poröse Celluloid löst sich in hohem Maasse und schnell in den Lösungsmitteln. Zu der Lösung in Aether-Alkohol wird noch

Essigsäure und Amylacetat gesetzt. Dadurch soll der Firniss auf Gegenstände haltbar aufgetragen werden können, auch wenn diese nicht erwärmt und nicht trocken sind. Als geeignetes Verfahren wird angegeben, das poröse Celluloid erst mit Essigäther und Essigsäure zu digeriren, dann Aether, darauf ein Gemisch von Ricinusöl und Alkohol, dann Terpentinöl, Alkohol und Amylacetat hinzuzusetzen.

Vergolden nicht metallischer Stoffe, wie Celluloid, Vulcanit (Engl. P. 2577 Fr. Lyman in San Jays, Chile). Die hauptsächlich für zahnärztliche Zwecke bestimmten Gegenstände werden zunächst in ein Silbernitratbad, dann in Gallussäurelösung getaucht. Dann werden sie galvanisch vergoldet.

Eine celluloidähnliche Masse, welche als Ersatz für Elfenbein, Horn, Koralle, Kautschuk u. dgl. dienen soll, von Fr. Greening in London (Engl. P. 2481/1886) ist wesentlich Nitrocellulose. Nach Bildung und Auswaschung derselben wird sie der Einwirkung von Ammoniakgas ausgesetzt, sodann für einige Zeit mit einer Lösung von Aluminiumsulfat in Berührung gebracht. Das so erhaltene Product soll nicht explosiv sein. Um es plastisch zu machen, wird es mit einem in Methylalkohol gelösten Gemisch von Naphtalin und Chlorzink zusammengeknetet. Zur Erhöhung der Dichtigkeit und Unentzündbarkeit kann ausser den verlaugten Farbstoffen und event. Harzen noch 5 bis 300 Proc. festes Thonerdesulfat zugefügt werden.

Ein neues Verfahren zum Färben von Celluloid hat sich die *Compagnie française du celluloïd* patentiren lassen (Fr. P. 177524).

4. Nitroglycerinsprengstoffe.

a) **Nitroglycerin.** Um Nitroglycerin verhältnismässig unexplosiv während der Aufbewahrung zu machen, hatte Nobel bekanntlich anfänglich Methylalkohol benutzt. Aber wegen dessen Flüchtigkeit war der Schutz nicht genügend. Jetzt will N. nach dem Engl. P. 5852/1886 das Nitroglycerin mit nicht oder wenig flüchtigen Lösungsmitteln verdünnen. Vornehmlich soll Teeröl von einem Siedepunkte von über 200° Verwendung finden, indem 100 Tle. Nitroglycerin mit 50 Tln. Teeröl vermischt werden, wodurch man eine praktisch inexplosive Flüssigkeit erhält. Um dem Nitroglycerin die Explosionsfähigkeit wiederzugeben, werden der obigen Mischung etwa 100 Tle. Oelsäure unter Umschütteln zugesetzt. Anstatt dieser kann auch Petroleum, Schwefelkohlenstoff oder ein anderes Lösungsmittel für Teeröl, in welchem Nitroglycerin unlöslich ist, genommen werden. Das ausgeschiedene Nitroglycerin enthält noch etwas Teeröl, was aber nicht schädlich ist.

b) **Dynamite.** Zur Neutralisation der Dämpfe, welche bei der Explosion von Nitroglycerin und ähnlichen Sprengstoffen auftreten, wird eine Composition aus kohlensaurem und harnsaurem Ammonium, Kalk und Eisensulfat empfohlen (Ver. St. P. 354345 Th. Price, San Francisco).

Zur Darstellung gefahrloser Explosivstoffe werden nach Alfred Nobel in Paris (D. P. 36872) Nitrate des Kaliums, Natriums, Ammoniums

oder Bariums oder chlorsaures, resp. überchlorsaures Kali mit Nitroglycerin (in gewöhnlichem Zustande oder mittelst aufgelöster Nitrocellulose dickflüssig gemacht, gelatinirt) innig ohne Beigabe anderer brennbarer Stoffe gemengt. Der Explosivstoff kann je nach den Mischungsverhältnissen sowol als Sprengmittel als auch zu Schiesszwecken dienen.

Ueber den neuen Sprengstoff Roburit[1]) berichtet sein Erfinder C. Roth. Derselbe gehört zu den sog. combinirten Sprengstoffen und setzt sich aus zwei, physikalischen Einwirkungen (wie Reibung, Stoss, Schlag, Wärme) gegenüber sich passiv verhaltenden, Componenten zusammen, welche unmittelbar vor der Anwendung und zwar in eigens dazu an den Hauptconsumplätzen eingerichteten Mischanstalten innig vermengt werden. Auch der fertige Sprengstoff ist vollkommen indifferent gegen Stoss, Reibung, Schlag etc., brennt, ins offene Feuer geworfen, mit heller Feuererscheinung, ohne zu explodiren, und ist nur durch eine intensive Stichflamme, wie die durch eine Knallquecksilber-Kapsel erzeugte, zur Explosion zu bringen. Der Sauerstoffträger besteht aus salpetersaurem Kali, Natron oder Ammoniak. Der andere verbrennliche Stoff stellt ein Gemenge von Chlornitroverbindungen der Benzolreihe dar. Die Mischung mit dem Sauerstoffträger findet in einem solchen Verhältnis statt, dass aller Kohlenstoff zu Kohlensäure, aller Wasserstoff zu Wasser verbrennen muss, während das vorhandene Chlor in Chloralkali umgesetzt wird. Das Zugegensein von Chlor in den Nitroverbindungen der aromatischen Reihe bewirkt einen lockernden Einfluss auf die Nitrogruppen und macht letztere gegen den Stoss einer Knallquecksilber-Kapsel bei Gegenwart eines Sauerstoffträgers reactionsfähiger, als wenn reine Nitroverbindungen zur Verwendung kommen. Ausserdem wird die Kraft um mindestens 20 Proc., gegenüber den aus reinen Nitroverbindungen und Sauerstoffträgern dargestellten Sprengstoffen, erhöht. Durch einfaches Mischen mit Wasser verliert das Roburit seine Explosionsfähigkeit und wird unschädlich, was zuweilen von Vorteil sein kann. Andererseits könnte die Einwirkung von Feuchtigkeit auf den Sprengstoff auch in manchen Fällen die Anwendbarkeit beeinträchtigen; deshalb sind Versuche im Gange, um die Einwirkung der Feuchtigkeit unschädlich zu machen. Roburit gelangt hauptsächlich im Kohlenbergbau zur Anwendung, da es vorzüglichen Stückkohlenfall liefert und Schlagwetter nicht wie Schiesspulver zündet.

Ueber Roburit berichten auch „Industries“ **1887,** 139.

Das Atlas-Pulver, welches von der *Repanno Chemical-Company* in Philadelphia hergestellt wird, besteht aus:

Natronsalpeter	2	oder	34
Holzfaser	21	„	14
Magnesiumcarbonat . . .	2	„	2
Nitroglycerin	75	„	50

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 1887, S. 538.

O. Guttmann (Dingl. **261**, 27) macht aus dem Berichte des Generals Abbot in New-York über unterseeische Minen Mitteilungen.

Das Judson-Pulver wird demselben Berichte zufolge von der *Judson Powder Company* in Rustic fabricirt und zeigt folgende Zusammensetzung: Natronsalpeter 64, Schwefel 16, Cannelkohle 15, Nitroglycerin 5 Tle. Salpeter, Schwefel, Kohle werden zuerst für sich gemahlen und sodann in einer Trommel gemischt. Das entstandene Mehlpulver wird in einem Dampfkocher unter fortwährendem Umrühren bis zum Schmelzen des Schwefels erhitzt. Nach dem Abkühlen bildet die Masse Körner, welche gesiebt und durch Mischen mit Nitroglycerin oberflächlich bedeckt werden. Man beabsichtigt dabei, ebenso wie Mowbray mit seinem *Mica-Powder*, durch feine Verteilung des Nitroglycerins über nichtsaugende Körper eine lebhaftere Explosion hervorzurufen, wozu die active Basis mitwirken soll.

Setzt man die Sprengwirkung von Dynamit I zu 100, so hat Atlas-Pulver ebenfalls 100, Judson-Pulver 38—39.

Verkohlten Kork als Absorptionsmittel für Nitroglycerin wendet Borland (Engl. P. 758/1886) an.

Jacob Engels in Kalk bei Deutz hat sein früher beschriebenes Sprengmittel[1]) verbessert (D. P. 36705). Die neue Zusammensetzung ist:

5 bis 10	Pyroxylin	0·5 bis 1·0	Nitromannit
70 „ 60	Nitroglycerin	0·5	Wasserglas
15·5 „ 18	Pyropapier	8 „ 10	Salpeter.
0·5	Nitrostärke		

Das Gemisch wird mit 0·5 Gew.-Tln. Nitrobenzol versetzt, wodurch die Nitroverbindungen nach 5—10 Tagen sich zu einer festen Masse vereinigen. Die plastische Masse wird in die Form von Patronen gebracht, die eine Höhlung zur Aufnahme des Zünders besitzen und einen luftdichten Ueberzug von Collodium, Paraffin u. dgl. erhalten.

Verfahren zur Herstellung eines Pyroxylin und Nitroderivate der Harze enthaltenden Schiesspulvers. (D. P. 38363. Ed. Schultze in Hatzbach.) Durch Beimengung eines neuen Nitrokörpers zu einem aus Pyroxylin und Salpeter hergestellten Pulver soll diesem grosse Treibkraft unter Vermeidung jeder Sprengwirkung gegeben werden. Jener Bestandteil wird durch Behandlung von Harzproducten, wie Terpentin, Terpentinöl, Colophonium etc., mit Salpetersäure von 1·42 bis 1·46 Vol. Gew. bei Wasserbadwärme erhalten. Dabei sollen Nitroproducte entstehen. Diese Stoffe sollen höchstens $^1/_{12}$ der Pulvermasse ausmachen. Für ein kräftiges Schiesspulver wird angegeben: 1 Tl. nitrirtes Harz, 5 Tle. Pyroxylin und 6 Tle. Salpeter. Unter Zusatz von Bindestoffen erfolgt die Körnung. Das fertige Pulver kann mit Paraffin, Collodium etc. geglättet werden.

Der Lamm'sche Sprengstoff (Engl. P. 13690/1885) wird erhalten durch Mischen eines festen Nitrats mit einem festen Nitrokohlenwasserstoff,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **3**, S. 157.

wie Dinitrobenzol, Trinitronaphtalin oder Nitrotoluol oder einem Gemisch dieser Substanzen. Beide Stoffe werden gepulvert und in einem rotirenden Cylinder zusammen erhitzt.

Der Sprengstoff Forcit besteht aus 54 bis 72 Proc. Nitroglycerin mit aufsaugendem Pulver und soll besser wirken als Guhr-Dynamit.

Ein M. Eissler in New-York patentirter Sprengstoff (Ver. St. P. 347424) besteht aus einem innigen Gemische von granulirten Nitraten, Nitrocellulose und Nitroglycerin, sowie Roggenmehl als Bindemittel.

Eine explosive Mischung, die nur durch eine sehr kräftige Initialdetonation zur Explosion gebracht werden kann, besteht nach H. Schoenewee in Dudweiler (Engl. P. 6664 v. 18. Mai 1886) aus 218 Tln. Dinitronaphtalin und 720 Tln. Ammoniumnitrat. Weniger kräftige Zünder genügen für eine Mischung von 2 Tln. Dinitrobenzol und 5 Tln. Ammoniumnitrat.

Ein Sprengstoff „Nitrocarburin“ wurde Baillet (Belg. P. 74387), ein ebensolcher, genannt „Emilit“ Audouin (Franz. P. 179740), ein Sprengstoff „Silesit“ Pietrowicz und Siegert (Fr. P. 175084), ein namenloser Sprengstoff R. H. Punshon (Engl. P. 11140) patentirt.

5. Knallquecksilber.

Darstellung von Knallquecksilber sowie salzsaurem Hydroxylamin und sichere Aufbewahrung des letzteren. Von E. Beckmann (Ber. 1886, 993). Man löst 50 g Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur in 600 g Salpetersäure von 1·4 spec. Gewicht, giebt die Lösung in einen 5 l fassenden, weithalsigen Rundkolben, bringt die Flüssigkeit auf eine Temperatur von 25—30° und trägt nun aus einer Kochflasche 550 g Alkohol (98·5 proc.), der ebenfalls auf 25—30° gebracht ist, ein.

Zunächst wird etwa die Hälfte des Alkohols auf einmal zugefügt, wobei ein ganz ungefährliches Geprassel entsteht, dann giebt man, wenn die Flüssigkeit statt hellgelb braun zu werden beginnt, Alkohol nach, da sonst die Reaction so heftig werden könnte, dass der Kolbeninhalt herausgeschleudert würde. Die entweichenden Dämpfe werden durch ein weites Rohr abgeleitet, dürfen aber mit keiner Flamme in Berührung kommen, da sonst eine heftige Explosion stattfinden kann. Sobald rote durchsichtige Dämpfe kommen, unterbricht man die Reaction durch Eingiessen von 1 l Wasser und filtrirt das abgeschiedene, grauweisse Knallquecksilber. Auf diese Weise kann man mit 2 Kolben leicht 1 kg Knallquecksilber in $^1/_2$ Tage darstellen. Nach dem Auswaschen lässt sich das noch feuchte Präparat leicht durch Behandlung mit Salzsäure nach Carstanjen u. Ehrenberg in salzsaures Hydroxylamin überführen. 250 g Quecksilber liefern im Durchschnitt 100 g Hydroxylaminsalz. Ohne Kostenberechnung für Schwefelwasserstoff, Leuchtgas, Arbeit usw., aber auch ohne die Möglichkeit der Wiedergewinnung des Quecksilbers in Anschlag zu bringen, stellt sich der Preis pro 100 g auf 7·5 Mark gegen 30 Mark des jetzt käuflichen.

Nach de Bruyn (Ber. 1886, 1370) kann man diese Darstellung des

Knallquecksilbers dadurch ganz gefahrlos machen, dass man, umgekehrt wie Beckmann, die ganze nötige Menge Alkohol in den Kolben bringt und jetzt die Quecksilberlösung zum Alkohol unter fortwährendem Schütteln hinzufügt. Man wird dann niemals eine Bildung roter Dämpfe und also eine gefahrdrohende Reaction auftreten sehen, sondern kann auch mehrere hundert Gramm Quecksilber in einer Operation verarbeiten. Auch braucht man die Quecksilberlösung nur bis 70° abzukühlen. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten ist wasserhell. Falls jetzt die Reaction nicht selbst anfängt, erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade, bis Bläschen sich zu entwickeln beginnen und stellt alsdann den mit einem weiten Glasrohre als Luftkühler versehenen Kolben ins Freie. Ohne dass sich jemals braune Dämpfe entwickeln, geht die Reaction ziemlich stürmisch fort, indem das Knallquecksilber sich allmälig absetzt. Bei Verwendung von 25 Tln. Quecksilber, 300 Tln. Salpetersäure von 1·34 spec. Gew. und 250 Tln. 90proc. Alkohol war das gebildete Knallquecksiber vollkommen weiss.

6. Sprengtechnik.

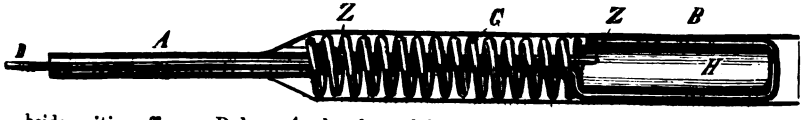
Zum Sprengen von Eis mit Dynamit verfährt man nach Cronquist (Aus seinem *lärobok om de häftiga sprängämnena* mitgeteilt in Ind. Bl. 1887, 91) am einfachsten so, dass in das Eis 4—5 cm tiefe und 1 m lange Rinnen eingehauen werden, in welche man schleunigst eine vorher gewickelte, ungefähr 0·5 m lange Patrone mit Zündhütchen einlegt. Diese Patrone wird schnell mit einem 3—4 cm dicken Sandlager überdeckt und zur Explosion gebracht. Eis von 18—20 cm Dicke wird hierdurch in einer Länge von 50—200 m zum Bersten gebracht.

Der Lauer'sche Frictionszünder ist im Principe ein Frictionsbrandel, wie es zum Abfeuern der Geschütze lange benutzt wird. Er besteht aus einem mit Frictionszündsatz gefüllten Metallröhrchen, in welchem ein Reibedraht befindlich ist. Mittelst einer zum gleichzeitigen Abfeuern mehrerer Schüsse eingerichteten Abziehschnur wird der Reibedraht durch den Frictionszündsatz gezogen und so dieser letztere entzündet. Nach J. Meyer ist diese Zündmethode leicht und allgemein durchführbar. (Oe. Z. 1887, 127).

Eine dynamoelektrische Zündmaschine wird in Electr. Review (1887, 74) beschrieben.

Der Zünder für Sprengarbeiten von W. Hausse in Altwasser (D. P. 37160) besteht aus einem engen, am Ende bei *B* erweiterten und

Fig. 85.



beiderseitig offenen Rohre *A*, durch welches der Drahtzug *D* hindurchgeht. An dem einen Ende trägt derselbe in einer Schlinge das Zündhütchen *H*,

welches gegen die am Rohre *A* befestigte Zündnadel *Z* gezogen wird. Um ein frühzeitiges Entzünden zu verhindern und doch auch ein sicheres Entzünden zu bewirken, ist zwischen Zündhütchen *H* und Rohr *A* eine Spiralfeder *G* eingelegt, welche erst zusammengedrückt werden muss, ehe das Zündhütchen die Zündnadel *Z* trifft. Der Draht *D* endigt ausserhalb des Rohres *A* in eine Oese, welche zum Befestigen des vom Arbeiter zu benutzenden Drahtzuges dient, um von gesicherter Stelle aus den Schuss zur Explosion zu bringen.

Ein Verfahren und Apparat zum Entzünden von Sprengstoffen mittelst Wasser wurde Bagger, Washington (Belg. P. 76779) patentirt. Neuerungen an Zündern beim Gebrauche von Dynamit etc. geben Johnston und Smith an. (Ver. St. P. 180 179).

7. Analyse und Chemie der Sprengstoffe.

Zur Untersuchung von Sprengstoffen empfiehlt G. Lunge (Chem. Ind. 1886, 273), auf den Becher seines Nitrometers einen Kautschukpfropfen mit kleinem Schwanenhalstrichter aufzusetzen. Man schüttet die abgewogene Probe in den Becher des Nitrometers ein. Dann setzt man den Kautschukpfropfen auf, giesst durch den Trichter 2—3 cbcm conc. Schwefelsäure ein, wobei natürlich ein wenig derselben in der Schwanenhalsbiegung zurückbleibt und wartet, bis die Substanz in der Schwefelsäure aufgelöst, bezw. zergangen ist. Ein Verlust von salpetrigen Dämpfen kann nicht eintreten, weil diese von der den Trichter absperrenden Säure zurückbehalten werden. Nun wird die Flüssigkeit wie gewöhnlich in das Messrohr eingesaugt, wobei natürlich die Säure aus dem Trichter nachgesaugt wird und eine erste Ausspülung besorgt. Dann nimmt man den Kautschukpfropfen ab und nimmt die zweite Ausspülung direct vor.

Die Analyse der Schiessbaumwolle im Lunge'schen Nitrometer führt G. Alberts, Chemiker der „Dynamite Nobel“ zu Avigliana bei Turin, nach folgendem Verfahren aus. Die Proben werden etwa 2 Stunden lang bei 40° getrocknet, alsdann durch ein feines Messingsieb getrieben, hierauf wird ein Durchschnittsmuster von etwa 10 g genommen und dieses im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Erreichung eines constanten Gewichtes getrocknet. Nun wird die erforderliche Menge Schiessbaumwolle (etwa 0·48 g) in einem etwa 10 cbcm haltenden, mit Glasstöpsel verschlossenen Glaskölbchen abgewogen. Nachdem das Nitrometer (von der bekannten von Lunge angegebenen Construction mit 140 cbcm Inhalt) wie gewöhnlich vorbereitet ist, werden in das Kölbchen etwa 5 cbcm conc. reine Schwefelsäure gegossen, die Schiessbaumwolle wird durch Umrühren mit einem Platindraht darin verteilt, der Inhalt des Kölbchens so vollständig als möglich in den Trichter des Nitrometers entleert und ohne Zeitverlust durch Drehen des Dreiweghahnes in die Messröhre eingesaugt. Durch mehrmaliges Ausspülen des Kölbchens mit je 3 cbcm conc. Schwefelsäure, wobei stets mit dem Platindraht umgerührt wird, bringt man sämtliche Reste der Substanz in den Trichter und dann durch

Einsaugen der Säure in das Messrohr. Schliesslich wird noch der Trichter und der Platindraht mit Schwefelsäure nachgewaschen und auch diese in das Innere des Rohres eingeführt, worauf man den Dreiweghahn abschliesst und wie gewöhnlich die Arbeit durch Schütteln beendigt. Die Gesamtmenge der verbrauchten Schwefelsäure beläuft sich hierbei auf 15—20 cbcm. Die in der Schiesswolle enthaltene Kohlensäure entweicht während der Behandlung. In dem Nitrometertrichter wurde niemals eine Gasentwickelung wahrgenommen.

Nach Alberts verdient diese Methode noch den Vorzug vor der Lunge'schen, weil die zum Einführen der Schiesswolle in das Messrohr nötige Zeit höchstens 5 Minuten und die für eine ganze Analyse notwendige Zeit nur 1 Stunde beträgt, während bei Lunge's Verfahren gewartet werden muss, bis die Schiesswolle im Trichter (Becher) zergangen ist.

Lunge bemerkt hierzu: „Jedenfalls wird man die nach dem Albert'schen Verfahren erhaltene fein zerriebene Schiesswolle auch ohne die Hantirung mit dem Stöpselfläschchen unmittelbar in den Becher des Nitrometers einschütten und aus diesem, allerdings am besten unter Anwendung meines Aufsatzrohres (siehe oben), in das Nitrometer-Rohr einsaugen können, ohne erst das Zergehen in der Säure abzuwarten" (Dingl. **262**, 227).

Ueber die mechanische Arbeit der Sprengstoffe spricht Prof. Franz von Rziha (Dingl. **262**, 128).

Auf Grund der Untersuchungen von Roux und Sarrau (C. r. 1873, 138 u. 478) stellt sich der theoretische Arbeitswert der heute gebräuchlichsten drei Sprengstoffe und derjenige des Nitroglycerins für je 1 kg folgendermaassen:

Sprengstoff.	Theoretische Arbeit.		Wertverhältnisse.	
Sprengpulver mit 62 Proc. Salpeter .	242 335	mkg	1·00	—
Dynamit mit 75 Proc. Nitroglycerin .	548 250	„	2·26	1·00
Sprenggelatine mit 92 Proc. Nitroglycerin	766 913	„	3·16	1·40
Nitroglycerin	794 565	„	3·28	1·45

Annähernd ganz dieselben Verhältnisse wurden auch durch die Praxis der Sprengarbeit und durch die sogen. Aushöhlungsprobe von Trauzl[1]) gefunden.

Die nützliche Arbeit (bestehend aus der Zertrümmerung des Gesteines und aus dem Fortschleudern, besser dem Wegrücken der gesprengten Massen) ist vom theoretischen Arbeitswert nur ein kleiner Bruchteil, weil die Verbrennung der Ladung eine unvollkommene ist, weil der Besatz eine Zusammenpressung und chemische Umwandlung erfährt, weil ein sehr grosser Teil der verfügbaren Arbeit zur Erschütterung und zur Erwärmung des stehen gebliebenen Gesteines verwendet wird und weil endlich ganz bedeutende Gasmengen nutzlos durch den Zündcanal und durch die Sprengrisse entweichen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 182.

Diese Verluste können durch directe Versuche kaum jemals ermittelt werden, aber das technische Analogon des mechanischen Processes des Schiessens aus Geschützen und Gewehren, wofür die von einer Pulverladung geleistete nützliche Arbeit bereits mit grosser Schärfe ermittelt worden ist, lässt sich verwerten. Die nützliche Arbeitsleistung von 1 kg Schiesspulver ist im Mittel 43788 mkg, während die theoretische Arbeitsleistung zu 319982 mkg gesetzt werden kann. Es ist also die nützliche Arbeitsleistung = 13·71 Proc. und diese Zahl kann auch für den nützlichen Sprengeffect der verschiedenen Sprengstoffe in Ermangelung anderer Zahlen angenommen werden.

Anhang: Zündhölzer.

Die Zündholzfabrikation in Frankreich ist bekanntlich Monopol einer vom Staate concessionirten Gesellschaft, und wie schlecht dabei das consumirende, französische Publikum fährt, beweist ein Bericht des Pariser Stadtlaboratoriums.[1]) Die untersuchten gewöhnlichen Phosphorzündhölzchen, von welchen 100 Stück 0·10 frcs. kosten, waren aus Zitterespenholz schlecht geschnitten; von 1000 Hölzchen war bei 93 das Holz morsch, und bei 321 schief zu den Fasern geschnitten; diese brechen gewöhnlich, wenn man sie beim Anzünden mit etwas Lebhaftigkeit reibt. Die Phosphormasse ist eine einfache Mischung aus gelbem Phosphor und Dextrin mit ein wenig Sand und gefärbt mit Fuchsin.

Die Zündwaarenfabrikation in der Schweiz wird in der Zeitschr. f. Zündwaarenfabrikation (1887, 179) besprochen.

Eine Maschine zum Tunken von Zündhölzern im Rahmen wurde W. Holmström in Westervik, Schweden patentirt (D. P. 38335).

Walch's Apparat zum Auslegen, Zählen und Einschachteln von Zündhölzern (D. P. 36905) besitzt einen Rechen, welcher die in dem Tunkrahmen steckenden Zündhölzchen reihenweise erfasst, aus dem Rahmen zieht und dann in bestimmter Zahl in Schalen fallen lässt, aus welchen die Hölzchen leicht zum Uebergleiten in die bereit gehaltenen Schachteln gebracht werden können.

Neuerungen an einer Zündholzauslegemaschine wurden Joh. Schnetzer in Kempten patentirt (D. P. 38569). Fr. Böckmann.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Zündhölzern und Zündkerzchen . .	3041	25187	1673	23853
„ Schiess- und Sprengpulver	10418	36330	2402	42780

[1]) Vgl. Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 115.

XXV. Leuchtstoffe.

1. Petroleum.

I. Allgemeines. Die Kerosin- (wie auch Naphta-) Röhrenleitung zwischen Baku und dem Kaspischen Meere ist nach Chem. Z. (1887, 476) beschlossene Sache. Durch die Erleichterung des Rohmaterialtransports wird ein nicht unerheblicher Teil des Artikels, welcher jetzt verloren geht, einen Wert finden. Namentlich wird die Vergeudung der sogenannten Naphtareste oder Residuen aufhören, welche augenblicklich nur zum kleinsten Teile in der Industrie Anwendung finden.

In „Mitteilungen aus Baku" schildert die Chem. Z. (1887, 185) die dortigen Industrie-Verhältnisse in ziemlich pessimistischer Weise.

Der Bericht Mendelejeff's über die Naphtaindustrie in Baku wird in Chem. Z. (1887, 2) besprochen.

Ueber eine neu erbohrte gewaltige Erdölquelle bei Baku berichtet Engler (Dingl. **262,** 379). Durch diese neue Springquelle ist der Nachweis geführt, dass auch in erheblicher Entfernung von den bisher fast allein abgebauten Oelfeldern von Balakhani und Sabuntschi ein allem Anscheine nach ebenfalls sehr bedeutender natürlicher Oelbehälter sich befindet.

Das Erdöl von Baku wird von Engler in einem längeren Berichte besprochen. (Dingl. **260,** 337, 433 u. 481).

Die Beförderung des Petroleums in Cisternendampfern, welche schon seit 1879 auf dem Kaspischen Meere üblich ist, wird jetzt auch für das amerikanische Erdöl in Anwendung kommen. Bis in die neueste Zeit wurde das von Amerika nach England eingeführte Erdöl in Fässern oder in mit Holz verkleideten Zinnbüchsen verladen. Hierdurch wurde das Oel in hohem Grade verteuert, weil die Gefässe zu einem sehr billigen Preise verkauft werden mussten.

Ueber Erdöl und seine Producte schreibt Redwood (Dingl. **262,** 462 u. 531).

Derselbe Autor lässt sich mit Abel in einem amtlichen Berichte über Erdöllampen und ihre Gefahrlosigkeit aus (Dingl. **262,** 416). Die Verfasser nehmen an, dass die meisten Unfälle mit Erdöllampen nicht eine Folge von Explosionen, sondern von Zertrümmerung der Oelvasen der Lampen sei. Die meisten Explosionen von Lampen entstehen gewöhnlich nach längerem Brennen, wenn die Lampe schnell bewegt oder die Flamme durch Hinunterblasen durch den Cylinder ausgelöscht wird. Auf Grund dieses Berichtes hat die Stadtbehörde in London folgende Vorschriften über Herstellung und Handhabung von Erdöllampen veröffentlicht.

I. Construction der Lampen. 1. Der Teil des Dochtes im Innern der Oelvase soll von einer aus dünnem Metallbleche oder feinem Drahtgewebe gefertigten Röhre umgeben sein. 2. Die Oelvase besteht besser aus Metall als aus Glas oder Thon. 3. Die Oelvase soll ausser dem Loche,

in welches der Brenner eingeschraubt wird, keine andere Oeffnung haben. 4. Jede Lampe sollte mit einer Auslöschvorrichtung versehen sein. 5. Die Lampe sollte einen breiten Fuss haben.

II. Der Docht. 6. Er soll weich und nicht dicht gewebt sein. 7. Er soll vor dem ersten Gebrauche getrocknet werden. 8. Er soll nur so lang sein, dass er bis zum Boden der Oelvase reicht. 9. Er soll so breit sein, dass er ohne Mühe eingesetzt werden kann. 10. Er soll vor dem Gebrauch in Oel getaucht werden.

III. Handhabung der Lampen. 11. Die Oelvase soll jedesmal, wenn die Lampe gebraucht wird, gefüllt werden. 12. Die Lampe soll rein gehalten und aller Schmutz vom Docht entfernt werden. 13. Wenn die Lampe angezündet wird, soll der Docht zuerst hinunter und dann langsam aufwärts geschraubt werden. 14. Lampen ohne Auslöschvorrichtung sind durch Herunterschrauben des Dochtes und Blasen quer über die obere Cylinderöffnung auszulöschen. 15. Die zum Aufbewahren des Petroleums dienenden Oelflaschen sollen kein Wasser enthalten, sowie rein und verschlossen gehalten werden.

Ueber die Explosionen von Petroleumlampen berichtet Fock (Verh. V. f. Gew. v. 7. Febr. 1887).

2. Reinigung und Verarbeitung des Petroleums. Die Gewinnung der Bakuole statt des Kerosins aus dem kaukasischen Erdöl empfiehlt J. Ilimow. (Chem. Z. 1886, 1459). Mit dem Namen Bakuol bezeichnet Mendelejeff ein Destillationsproduct des kaukasischen Erdöls, das ein Gemisch von verschiedener Fractionen des letzteren darstellt und ein spec. Gew. von 0·820 bis 0·900 besitzt. Aus dem Erdöl von Baku kann man über 50 Proc. Bakuol erhalten, während die Ausbeute an dem gewöhnlichen, allgemein zur Beleuchtung benutzten Kreosin (Petroleum) bekanntlich 27 bis 30 Proc. nicht übersteigt. Als Leuchtmaterial ist aber das Bakuol nach dem Verf. dem Kerosin entschieden vorzuziehen.

Die Gewinnung leichter Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Erzeugung von Schmierölen oder asphaltartigen Oelen aus schweren dunkeln Paraffinölen, Rohpetroleum und dessen Residuen, sowie aus Teer der Oelgasbereitung wurde den A. Riebeck'schen Montanwerken in Halle a/S. (D. P. 37728) patentirt. Es wird hierzu erhöhter Druck angewandt. Bei derartig geleiteter Destillation findet eine Zersetzung der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe statt unter Bildung einer reichlichen Menge von wertvollen leichten Oelen, Benzin und Leuchtölen, und von Residuen, welche als sehr gute Schmieröle und als gute Asphaltöle Verwendung finden können. Der bei der Destillation aufzuwendende Druck ist je nach der Natur des zu verarbeitenden Rohmaterials ein verschiedener. Während z. B. die Destillation der verschiedenen Braunkohlenteeröle am besten unter einem Druck von 3—6 At. erfolgt, werden Rohpetroleum und dessen Residuen unter einem Druck von 2—4 At. und Oelgasteere unter einem solchen von 4—6 At. destillirt.

Wird das Verfahren der Destillation unter Druck auf Schiefer- und Erdöle angewendet, so entzieht man am vorteilhaftesten den rohen Oelen die leichten Oele durch gewöhnliche Destillation auf 70—75 Proc. Rückstand und zersetzt dann diesen unter Druck, wobei man etwa 50 Proc. Destillat abnimmt. Der Rückstand ist demjenigen der bislang üblichen Aufarbeitungsmethode gleichwertig und lässt sich für Zwecke der Asphaltbereitung oder durch nochmalige Destillation mit überhitztem Dampf auf Schmieröle verarbeiten. (Chem. Z. 1886, 1622 u. Z. chem. Ind. 1887, 133).

Verfahren und Apparat zum Raffiniren von Rohpetroleum. (Ver. St. P. 342564 u. 342565. G. L. Benton, Titusville).

Zur Raffination von schweren Schmierölen. Von Fr. Rede. (Chem. Z. 1886, 760). Verf. giebt seine Mittel an, um während der Neutralisirungs-Periode die lästigen Verseifungen zu verhindern.

Verfahren zum Destilliren von Petroleum. (Ver. St. P. 353362. G. H. Kline, Pamrapo, N.-Y.).

Ueber neuere Erdöl-Kraftmaschinen wird in Dingl. 262, 241 berichtet. Dieselben, auch Petroleummotoren genannt, haben in den letzten Jahren so erfolgreiche Verbesserungen erfahren, dass ihre zweckmässige Verwendung nun nicht mehr zu bezweifeln ist. Die Schwierigkeiten bei der Benutzung von Erdöl sind in der schweren Entzündbarkeit und schweren Verbrennbarkeit desselben zu suchen. Dem ersten Uebelstande wird bei den neuen Apparaten durch eine kräftige Zündvorrichtung, dem zweiten durch innige Mischung des Erdöles mit Luft gesteuert. Die Zerstäubung, resp. Verdampfung des Petroleums erfolgt entweder durch besondere Carburir-Apparate oder in Heizapparaten. Demgemäs unterscheidet man Erdölkraftmaschinen, deren Ladung auf kaltem oder auf warmem Wege hergestellt wird.

Neuerungen an Apparaten für Erdöldestillation. Von E. Wiegand. (Dingl. 264, 227.)

3. Chemie und Prüfung des Petroleums und der aus ihm gewonnenen Producte. Beiträge zur Beurteilung des Petroleums lieferte Engler. (Chem. Z. 1886, 1271.) Er betont, dass nach der gewöhnlichen, auch von Thörner[1]) empfohlenen Destillationsweise in der Hand verschiedener Chemiker übereinstimmende Resultate nicht erhalten werden, und empfiehlt seine Destillations-Methode.[2]) Auch bezüglich der Raschheit des Destillirens bleibt er bei seinem älteren Vorschlage (2—2·5 cbcm pro Minute) gegenüber dem Thörner'schen (ganze Destillation in 25—30 Minuten, was beim Abdestilliren von $^3/_4$ der angewandten 100 cbcm $2^1/_2$—3 cbcm pro Minute ausmacht) stehen. Ebenso spricht er sich dagegen aus, die Grenzen für das Normal-Brennpetroleum mit Thörner auf 140—310° zu erweitern (statt 150—300°). Die Grenze von 300° ist schon etwas hoch und wäre es, namentlich für kaukasische Oele zu empfehlen, statt dessen 270° als oberste Grenze gelten zu lassen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 202. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 170.

Um die Leuchtkraft von Erdöl zu beurteilen, empfiehlt Zaloziecki (Dingl. **260,** 127), dasselbe einige Zeit in einer Lampe brennen zu lassen, dann die Flamme zu löschen, das Auftreten des Rauchqualmes zu beobachten und den Docht zu untersuchen. Ein wenig verkohlter Docht zeigt eine gute Sorte an, wogegen ein weiterglimmender, Rauch ausstossender Docht auf eine geringe Qualität hindeutet. Lichtstärke und Oelverbrauch eines Petroleums nehmen stets mit der Brenndauer ab, wogegen das spec. Gew. gesteigert wird. Diese Veränderung in der Zusammensetzung des Petroleums während der Brennzeit wird um so geringer sein, je weniger die einzelnen Bestandteile in ihren Siedepunkten von einander abweichen. Die Gleichmässigkeit der Mischung eines Erdöles, d. h. eine relativ geringe Verschiedenheit der Teilöle gilt also als Bedingung für dessen Güte, insofern sie die Bürgschaft für eine gleichmässige Lichtentfaltung auch für längere Lichtdauer giebt. Bei der Verarbeitung des Rohöles auf Leuchtöl ist besondere Sorgfalt auf das Reinigen des rohen Destillates zu verwenden. Verf. empfiehlt zur Ermittelung der hierzu notwendigen Menge Schwefelsäure 100 cbcm des Oeles in einem Scheidetrichter mit 0·5 cbcm conc. Schwefelsäure durchzuschütteln, dann die Säure abzuziehen, mit Wasser zu waschen und dasselbe gleichfalls abzulassen. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, als das mit Schwefelsäure geschüttelte Oel sich noch dunkel färbt. Sobald die Säure nur noch pommeranzengelb oder schwach lichtbraun erscheint, wird aus der verbrauchten Menge Schwefelsäure der Bedarf für die ganze zu reinigende Oelmasse berechnet.

Vergleichende Versuche über die Eigenschaften des kaukasischen und amerikanischen Erdöles haben Engler und Levin angestellt. (Dingl. **261,** 29.) Der Raffinationsgrad der kaukasischen Brennöle ist ein erheblich höherer als derjenige der amerikanischen. Hieraus kann jedoch nicht von vornherein geschlossen werden, dass der Leuchtwert zu diesem Raffinationsgrade in directem Verhältnisse steht. Bei der allgemein bekannten Thatsache vielmehr, wonach die Einzelfractionen gleichen Siedepunktes verschiedener Erdöle von verschiedener physikalischer und chemischer Beschaffenheit sind, muss angenommen werden, dass diese Einzelfractionen beim Verbrennen eine verschiedene Lichtstärke zeigen, und es ist sehr wohl möglich, dass die unmittelbar über 290° siedenden Teile des amerikanischen Erdöles die Lichtstärke der eigentlichen Brennölfraction weniger beeinträchtige, als dies bei dem kaukasischen der Fall ist.

Ueber Bestimmung der Entflammungstemperatur des Petroleums spricht Th. Rosenbladt (Chem. Z. 1886, 1587) und berücksichtigt hierbei namentlich den Fall, dass minimale Mengen Petroleum nur zur Untersuchung zu Gebote stehen.

Die Prüfung des Kerosins in den Laboratorien der Gegend von Baku bezieht sich nach Engler (Dingl. **260,** 486) 1. auf organische Säuren, welche noch aus der Naphta stammen. Man schüttelt dasselbe mit etwa 2 Proc. einer Natronlauge von 1·2 spec. Gew., lässt absitzen und säuert

die getrennte Natronflüssigkeit an. Die entstehende Trübung bildet den Maassstab für die Menge der vorhandenen Säure. 2. Zur Prüfung auf genügende Behandlung mit Schwefelsäure schüttelt man eine Probe des Oeles gleichfalls mit einigen Tropfen Natronlauge bis zur Emulsion, welch letztere im auffallenden Lichte rein weiss und nicht im geringsten gelblich erscheinen muss. 3. Die colorimetrische Probe erfolgt mittelst Stammer's Colorimeter (siehe unten). Das gute Brennöl ist farblos und wasserklar. 4. Die photometrische Messung erfolgt mit Bunsen's Photometer (Flammhöhe 52 mm). 5. Die Destillationsprobe wird mit Hülfe des Glinsky'schen Dephlegmators durchgeführt, bei jedesmaliger Füllung des Siedekölbchens mit 250 ccm Oel und einer Destillationszeit von etwa zwei Stunden. Immer wird gegen den Schluss langsamer destillirt. 6. Zur Bestimmung des Entflammungspunktes ist meist der Abel'sche Apparat in Anwendung. Für Russland wurde bisher Kerosin von 28—30° Entflammungspunkt hergestellt. Nach einem Beschlusse der Naphtaerzeuger will man fernerhin auf 25° heruntergehen.

Ueber Stammer's Erdöl-Colorimeter berichtet C. Engler. (Dingl. **264**, 287.) Dasselbe wird von Schmidt und Haensch in Berlin angefertigt. Als Normalfarbe wird statt einer gefärbten Flüssigkeit eine Uranglasplatte benutzt. Farbton und Dicke des Normalglases sind so gewählt, dass die Ablesung der Scala die folgenden Werte für die üblichen Handelsmarken ergiebt:

Für Standard white	50·0	mm
„ Prime white	86·5	„
„ Superfine white	199·5	„
„ Water white	300—320	„

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöles. Von W. Markownikoff (Ann. **234**, 89). Die zwischen 85 und 250° siedenden Teile des kaukasischen Erdöles enthalten von aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol, Toluol, Isoxylol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol, Isodurol und andere Isomere $C^{10}H^{14}$, Diäthylbenzol und dessen Isomere, sowie endlich folgende Kohlenwasserstoffe von unbekannter Structur: $C^{11}H^{14}$, $C^{11}H^{12}$, $C^{12}H^{14}$, $C^{13}H^{14}$. In dem bis 210° siedenden Teile finden sich nur Homologe der Benzolreihe C^nH^{2n-6}; von dieser Temperatur an trifft man Verbindungen C^nH^{2n-8} und in den höher siedenden Destillaten noch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe im kaukasischen Petroleum beträgt jedenfalls weniger als 10 Proc.

Ueber die chemische Natur des Vaselins veröffentlichen C. Engler und M. Böhm das Resultat ihrer Untersuchungen (Dingl. **262**, 468 u. 524). Sie stellten das Vaselin aus galizischen Petroleumrückständen dar, aus welchen der bis 340° siedende Teil abdestillirt war. Von der syrupdicken Masse wurde noch weiter etwa $^1/_3$ übergetrieben, so dass die Substanz Butterconsistenz besass. 1 Tl. wurde in 7 Tln. Petroleumäther von 0·66

spec. Gew. gelöst, 17 mal mit Knochenkohle behandelt und darauf der Petroläther verjagt. Das Vaselin erstarrte als weisse, stark durchscheinende, salbenartige Masse vom Schmelzpunkt 32°. Bei der Destillation der Vaseline im Vacuum zeigte das Aussehen der Destillate, dass darin ein Gemisch von festem Paraffin mit flüchtigen Oelen vorlag. Zur Trennung derselben wandten die Verf. die fractionirte Fällung der ätherischen Lösung mit Alkoholen an, wodurch das Paraffin leichter als die Oele ausgeschieden wurde. Nach der gleichen Methode wurde auch eine Scheidung des Vaselins in einen festen und einen flüssigen Teil vorgenommen. Beide Teile zeigten gleiche Zusammensetzung.

Die festen Kohlenwasserstoffe des Vaselins sind amorph und werden erst durch Destillation krystallinisch, woraus wohl der Schluss gezogen werden darf, dass eigentliches krystallisirtes Paraffin in rohen Erdölen im allgemeinen nicht vorkommt, dass die in letzteren vielfach wahrgenommenen festen Kohlenwasserstoffe ihrer chemischen Natur nach vielmehr mit dem Erdwachs übereinstimmen, welches von Vielen ja nur als eingetrocknetes Erdöl angesehen wird.

Ueber Sauerstoffübertragung und lösende Wirkung von flüssigen Kohlenwasserstoffen auf Metalle stellten C. Engler und Ed. Kneis Versuche an (Dingl. **263**, 193).

Die bräunlichen oder braunen Mineralöle prüft H. Hager (Pharm. Centr. **1886**, 397) folgendermaassen: 1. Man mischt in einem Reagircylinder etwa 2 cbcm des fraglichen Mineralöls mit dem gleichen Volumen Petroleumbenzin, fügt das doppelte Volumen Wasser hinzu, schüttelt durcheinander und setzt bei Seite. a) Bei reinem Mineralöle erfolgt nach kräftiger Durchschüttelung alsbald Scheidung, und es bilden sich zwei ziemlich gleiche Schichten im Verlaufe einiger Stunden. Aber auch bei einem mit Harzöl verfälschten Mineralöle kann dies eintreten. Die Berührungsfläche beider Schichten ist nach einigen Stunden möglicherweise trübe, aber kaum 5 mm dick. b) Enthält das Mineralöl organische Fette, so bilden sich 3 Schichten, welche nach 3—4 Stunden in ihrer Grösse eine Veränderung zeigen. Die untere wässerige Schicht ist sehr trübe, die oberste erscheint ölähnlich, etwas durchsichtig, und die mittlere ist emulsiv, milchähnlich. Ist die oberste Schicht, die Oelschicht, ebenfalls emulsiv oder milchartig, so liegt eine Verfälschung mit seifenartiger Beschaffenheit, z. B. ein Sulfoleat vor.

2. Wenn sich das Mineralöl nach 1a in 2 Schichten sonderte, eine obere ölähnliche und eine untere wässrige, so kann reines, aber auch mit Harzöl verfälschtes Oel vorliegen. Um nun das Harzöl zu erkennen, versetzt man eine Mischung aus 2 cbcm Mineralöl, 2 cbcm Petroleumbenzin und 4 cbcm Wasser mit 1 cbcm 10-proc. Ammoniak und schüttelt kräftig durcheinander. a) Findet im Verlaufe einer oder zwei Stunden eine Trennung in 2 gleiche Schichten statt, von denen die obere ölähnlich und durchscheinend oder klar ist, die untere wässrige nichts Milchähnliches zeigt, so

ist das Mineralöl rein. b) Bilden sich entweder 2 oder auch 3 Schichten, von welchen die eine oder andere oder auch zwei zugleich nach 5—10 Stunden ein emulsives oder milchähnliches Aussehen darbieten, so liegt eine Verfälschung mit Harzöl vor.

3. Die fetten Oele im Mineralöle sind mittelst Natronlauge oder Kalilauge unter Erhitzen mit 60-proc. Weingeist zu verseifen, die Seifen in 60-proc. Weingeist zu lösen, diese Lösung abzudampfen und mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure zu zersetzen und durch angefeuchtete Filter zu filtriren.

4. Zur Trennung und Bestimmung des Harzöles ist eine Extraction des fraglichen Mineralöls unter Ausschütteln mit 89—90-proc. Weingeist bei 25—30° erforderlich. Bei lauer Wärme lösen 20 Tle. dieses Weingeistes etwa 1 Tl. Harzöl. Das durch Abdampfen der weingeistigen Lösung gesammelte Harzöl zeigt ein spec. Gew. von 0·950 bis 0·980 und in vereinzelten Fällen ein noch höheres. Den Charakter des Harzöles kann man durch verschiedene Reactionen zur Erkennung bringen.

2. Steinkohlengas.

I. Erzeugung des Gases. Die Aufbesserungsstoffe für die Leuchtgasindustrie bespricht Simon Schiele (J. Gasbel. u. Wasservers. 1887, 3). Als solche dienen die schottischen Cannelkohlen, d. h. Coks gebende Schiefersorten, die Boghead-Cannelkohle Schottlands, deren Rückstände als Brennstoff nicht verwendbar sind, und die Australian-Kerosene-Shale oder Boghead-Cannelkohlen, welche ebenfalls nur zum Verbrennen ungeeignete Rückstände liefern; ausserdem auch die böhmischen Plattenkohlen, besonders die vom Humboldt-Schachte des westböhmischen Bergwerkvereines. Die Zusatzmengen schwanken zwischen 5 bis 50 Proc., je nach der Güte der Sorte und je nach dem Grade der Leuchtkraftaufbesserung, welche das gewöhnliche Steinkohlengas erfahren soll. Manche der angeführten Aufbesserungsstoffe geben ein rötliches, ein gelbes oder auch bei sonst guter Leuchtkraft ein trübes, unreinliches, mattes Licht und teilen diese Färbung auch dem die Hauptmasse des Gemisches bildenden Gase mit. Dieser Uebelstand wird durch Zusatz weniger Procente Braunkohlenteeröl beseitigt.

Verf. weist auch darauf hin, dass das Riebeck'sche Verfahren der Leuchtkraftverbesserung durch Rückstände aus der Paraffinfabrikation[1]) wegen seiner Kosten und Schwierigkeiten wenig Zukunft haben dürfte.

Zur Bestimmung der Betriebstemperatur im Innern der Gasretorten empfiehlt A. Heintz (Gastechniker 1886, 101) die Seger'schen Tetraëder (Thonind. Z. 1886, 135), vgl. S. 181. Zur Beobachtung der inneren Retortentemperatur in den auf einander folgenden Abschnitten des Destillationsprocesses kann man Chamottedosen von ungefähr 10 cm äusserem Durchmesser benutzen. Sie haben Deckel mit übergreifendem Rand und länglichen Knopf zum Abheben; in Fächer geteilt, können sie verschiedene

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 2, S. 124.

Pyroskope, Metall- oder Legirungsstückchen oder Seger'sche Schmelzkörper aufnehmen. Heintz stellte mit einer solchen Pyroskopkapsel in den Saarauer Retortenöfen der Kulmiz'schen Gasanstalt Versuche an. Es wurden Waldenburger (niederschlesische) Gaskohlen in viermaliger Ladung in 24 Stunden entgast. Er fand, dass nach frischer Kohlenladung das Innere einer Retorte auf halber Länge erst nach etwa einer Stunde 420° (Zinkschmelzhitze) erreichte. 960° (Silberschmelzhitze) trat nach ungefähr drei Stunden Destillation ein. 1075° (Goldschmelzhitze) wurden erst mit $5^1/_2$ Stunden Destillation erreicht.

Ueber den Einfluss von mineralischen Stoffen, besonders von Kalk, auf die trockene Destillation der Kohle hat Knublauch (gef. einges. Separatabdruck aus J. f. Gasbel. 1887) Versuche angestellt. Das Urteil englischer Gasingenieure über den Erfolg des Cooper-Processes[1]) geht in wesentlichen Punkten auseinander. Knublauch giebt hierfür folgende Erklärung. Verschiedene Kohlenproben können in Bezug auf die elementaren Bestandteile ganz gleich zusammengesetzt sein, so dass nicht nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, sondern auch die mineralischen Stoffe qualitativ und quantitativ dieselben sind, und doch können die Destillationsproducte verschieden ausfallen bei gleichem Verfahren und gleicher Temperatur. Der Grund für diese Verschiedenheit kann zweierlei Art sein. Endweder sind

1. die Atome der Elemente in den Moleculen in verschiedener Weise gruppirt, d. h. also die Kohlensubstanzen sind isomer, oder

2. die Atome der organischen Elemente sind zwar zu denselben Moleculen verbunden, aber die beigemengten mineralischen Stoffe sind in verschiedener Weise zwischen den als constant zusammengesetzt gedachten organischen Verbindungen, der Kohlensubstanz, verteilt. Durch diese unregelmässige Verteilung der mineralischen Stoffe muss a) in der Erhitzung und b) in der chemischen Reaction der in Contact kommenden Kohlen-Mineralteilchen eine Verschiedenheit der Producte eintreten, letztere sofern die mineralischen Stoffe sich nicht chemisch indifferent zur Kohlensubstanz und den entstehenden Producten verhalten.

Dieser zweite Fall tritt nun bei künstlichem Zusatz irgend eines Körpers in erhöhtem Maasse ein. Die Ausbeute derselben Kohle muss nicht nur im Verhältnis der „Verdünnung" sich ändern, sondern es treten auch auf gleiche Gewichte Kohle qualitativ und quantitativ ungleiche Product auf. Es lässt sich voraussagen, dass bei Kalkzusatz sich die Wirkung aus der physikalischen und chemischen, wie unter a) und b) oben angedeutet, zusammensetzen wird.

Um durch Versuche zu beweisen, dass auch andere Stoffe ausser Kalk den Destillationsprocess beeinflussen, wurde dieselbe Kohlenprobe mit 5 Proc. Kieselsäure destillirt, ein Körper, dem hier eine chemische Reaction nicht

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 190; **7**, S. 174; **8**, S. 212.

zuzuschreiben sein dürfte, und es wurde trotz der geringen Menge Zusatz in einzelnen Producten eine bedeutende Verschiedenheit constatirt, die der Art und dem Grade der Erhitzung der mit der Kieselsäure in Berührung sich befindenden Kohlenteilchen, sowie der Veränderung der die glühende Kieselsäure passirenden gas- und dampfförmigen Producte zuzuschreiben ist.

Als Kalk diente gewöhnlicher gebrannter Kalk, der in Pulverform im Betrage von 2·5, 5 und 10 Proc. (in 100 Gemisch, nicht auf 100 Kohlen) mit der Kohle gut gemischt wurde. Die Versuchskohle war eine Saar-Gaskohle. Dieselbe ergab für sich destillirt pro 100 kg

Gas bei 20° C.	cbm	28·69	
Coke	Proc.	64·75	
Teer	„	5·10	
Ammoniak	„	0·2275	= 0·1874 N
Sulfat: 24 Proc.	„	0·968	
Schwefelwasserstoff	„	0·238	= 0·222 S
Schwefelwasserstoff bei 20° C.	cbm	0·1562	
Gaswasser	Proc.	5·25	

100 kg Gemisch ergaben:

		Kalk			SiO^2
		2·5 Proc.	5 Proc.	10 Proc.	5 Proc.
Gas bei 20° C.	cbm	29·40	29·24	29·26	29·28
Coke	Proc.	67·20	68·15	69·50	69·15
Teer	„	4·46	4·10	3·82	3·74
Ammoniak	„	0·2689	0·2739	0·2884	0·2825
Schwefelsaures Ammoniak	„	1·1210	1·1410	1·2020	0·9690
Schwefelwasserstoff	„	0·0935	0·0765	0·0510	0·2070
Schwefelwasserstoff	cbm	0·0614	0·0502	0·0335	0·1359
Gaswasser	Proc.	5·65	5·60	4·65	5·37

Schon diese Zusammenstellung zeigt den Einfluss der Zusätze. 97·5, 95 und 90 kg Kohlensubstanz haben fast gleiche Gasvolumina ergeben. Ein richtiges Bild erhält man aber erst durch Umrechnung der Resultate auf ein gleiches Gewicht Kohle aus der Mischung. Bei der Berechnung der Cokeausbeute ist im Folgenden der Zusatz vom Gewichte des destillirten Gemisches subtrahirt und daraus der Cokeprocentsatz berechnet. Die eingetretene Veränderung des Gewichtes des Kalkes durch teilweisen Uebergang in andere Verbindungsformen, welche voraussichtlich eine Vermehrung des Gewichtes bedingen, konnte nicht berücksichtigt werden.

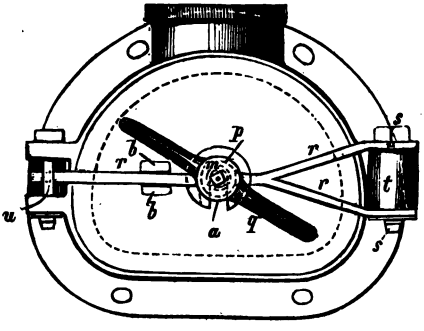
100 kg reine (aschehaltige) Kohle, mit der entsprechenden Menge Zusatz destillirt, ergeben nach der vorigen Tabelle:

			Kalk			SiO^2
		reine Kohle	2·5 Proc.	5 Proc.	10 Proc.	5 Proc.
Gas bei 20° C.	cbm	28·69	30·16	30·70	32·22	30·84
Coke	Proc.	64·75	66·43	66·57	66·50	67·49
Teer	„	5·10	4·58	4·31	4·20	3·92
Ammoniak	„	0·2275	0·2758	0·2889	0·3204	0·2425
Schwefelsaures Ammoniak	„	0·9480	1·1500	1·2010	1·3360	1·0150
Schwefelwasserstoff	„	0·2380	0·0959	0·0805	0·0567	0·2169
Schwefelwasserstoff	cbm	0·1562	0·0630	0·0528	0·0372	0·1424
Gaswasser	Proc.	5·25	5·80	5·88	5·12	5·62

Ueber Aufhebung der Tauchung in der Vorlage, insbesondere mittelst des Naumann'schen Systems sprach Fr. Lux auf der XXVI. Jahresversammlung des D. Ver. v. Gas- und Wasserfachmännern in Eisenach. (Gef. einges. Separatabdruck aus J. f. Gasbel. u. Wasservers.) Drei der unangenehmsten Erscheinungen im Ofenbetriebe, der Graphitansatz in den Retorten, die Verstopfung der Steigrohre und die Verdickung des Teers in der Vorlage sind namentlich in neuerer Zeit, nach Einführung der Generatoröfen, in besonders fühlbarer Weise hervorgetreten. Die Verbesserungsvorschläge suchten ihre Aufgabe von jeher fast ausschliesslich durch Aufhebung der Tauchung in die Vorlage zu lösen. Die grosse Anzahl dieser Vorschläge wird von Lux in chronologischer Reihenfolge mit beigefügten Skizzen kritisch besprochen und eine Classification der beschriebenen Constructionen der Tauchaufhebung gegeben. Nachdem alsdann der Beweis geliefert wird, dass die Tauchaufhebung nicht minder wie die (mit ihr keineswegs gleichbedeutende) Druckentlastung von günstigem Einflusse bezüglich der Verminderung der Graphitbildung, der Steigrohrverstopfungen und der Teerverdickungen sein muss, beschreibt Lux das Naumann'sche mit gleichzeitiger rationeller Teerabführung verbundene System der Tauchaufhebung und Druckentlastung, welches Redner als einen ganz bedeutenden Fortschritt auf dem Gebiete des Ofenbetriebes bezeichnet.

Eine Gasretorten-Deckel-Befestigung wurde W. Th. Walker in London patentirt. (D. P. 35366). Um die geschliffenen Retortenmundstücke, ihre Deckel und deren Befestigungsmittel in billiger und wirksamer Weise einzurichten, wird der am Stift *s* im Auge *t* des Retortenmundstücks drehbare Riegel *r* mit Schraube *q*, Excenter *m* und dem Hals *p*, der mit Oeffnung *a* versehen ist, sowie mit den Vorsprüngen *b* und seitlich bewegbaren Uebergangsschleifen combinirt.

Fig. 86.

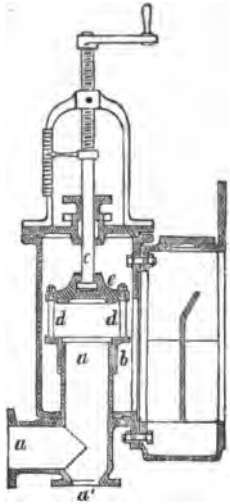


Vorlage mit Ausgleichreservoir für Gaserzeuger. (D. P. 38496. E. Ledig in Chemnitz). Durch diesen Apparat soll ein Constanthalten des Flüssigkeitsspiegels von Vorlagen für Gaserzeugungsöfen während der Ueberdruckperioden und eine Erhöhung desselben bei Unterdruck um eine diesem entsprechende Wassersäule ermöglicht werden, wobei ein constantes Zupumpen von Ammoniakwasser oder anderen Flüssigkeiten vorausgesetzt wird.

Regulir- und Absperrventil für Teervorlagen im Gasanstaltsbetrieb. (D. P. 37798. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actien-Gesellschaft in Berlin und La Ramée in Freiburg i. Schl.). Um den Flüssig-

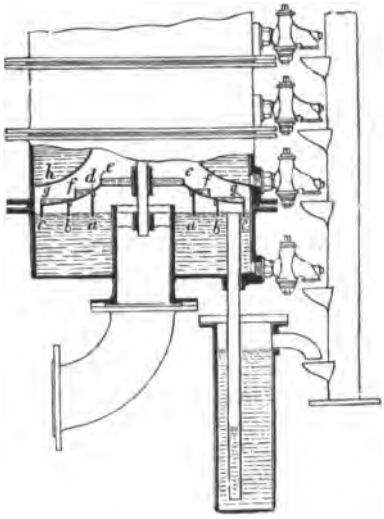
keitsspiegel in Teervorlagen nach Wunsch einzustellen, ist die Anordnung getroffen, dass das Abgangsrohr *aa'*, Fig. 87, durch welches entweder Gas und Teer gemeinschaftlich oder nur der Teer abgeht, von einem dicht aufgeschliffenen Ring *b* umschlossen wird. Dieser Ring steht durch Stehbolzen *d* und die Scheibe *e* in Verbindung mit der Spindel *c*, so dass ein Auf- und Niederschrauben dieser Spindel auch den Ring *b* hoch- oder niederstellt und hierdurch den Stand der Flüssigkeit in der Vorlage erhöht oder erniedrigt. Wird die Spindel *c* ganz niedergeschraubt, so schliesst die Scheibe *e* das Abgangsrohr *a* vollständig ab.

Fig. 87.



Key's Apparat zur Verwendung von Gasteer als Heizmaterial wurde von ihm mit Erfolg auf den Werken der Sheffield United Gas-Company in Betrieb gesetzt. Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen verwarf Key die Mischung des Teers beim Eintritte in die Feuerung mit Luft, Wasser oder Dampf. Er erwärmt den Teer in Cylindern, drückt ihn durch Filtrirtröge und lässt ihn dann vor Eintritt in einen zweiten Cylinder ein feines Drahtsieb als zweites Filter passiren, von wo er durch Dampf (0·7 bis 0·8 at) unmittelbar in die Feuerung gedrückt wird. Er strömt hierbei aus einer Oeffnung aus, die nur so weit ist, dass man eine gewöhnliche Nadel einführen kann. Hauptbedingung soll hierbei sein, dass das Feuer gut brennt, bevor man den Teer zutreten lässt.

Fig. 88.



Apparate und Verfahren zur Gewinnung von Leuchtgas liessen sich E. J. Jerzmanovski, New-York (Ver. St. P. 343996), W. T. Stewart, Pittsburg (Ver. St. P. 362467), T. G. Springer, New-York (Ver. St. P. 362233), und A. Kitson, Philadelphia (Belg. P. 76037) patentiren.

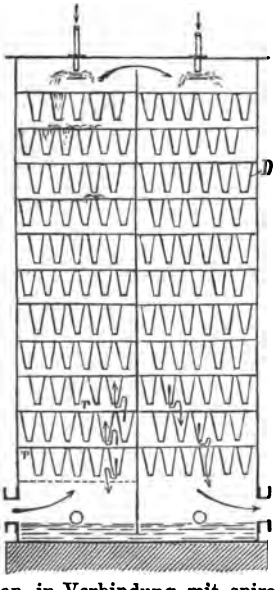
2. Reinigung des Gases. Colonnen-Wascher-Scrubber[1]) (D. P. 35890) von August Klönne in Dortmund. Der aus mehreren Colonnen bestehende Apparat, welcher dazu dient, das Gas von Teer,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 178; 8, S. 213.

Ammoniak und Naphtalin entweder mit ganz geringem oder auch grösserem Druck zu befreien, ist in Fig. 88 dargestellt. Der gebogene oder gerade Teller *d* ist in seiner verticalen Richtung verstellbar. An dessen unterer Seite sind vertical stehende, concentrische Ringe *a b c* angebracht, welche teilweise in Wasser tauchen. Auf der oberen Seite des Tellers *d* sind Wandungen zur Bildung von Wasserbecken *e f g* befestigt. Ueber dem Teller *d* befindet sich ein diesem ähnlich gebogenes Wasserbecken *h*, an dessen unterster Stelle der Teer abgezogen, während das Ammoniakwasser, die Colonne herunterfliessend, aus dem untersten Wasserbecken abgeführt wird.

Einen Düsen-Scrubber hat H. Langen in Frankenthal (D. P. 38283) angegeben. In den Oeffnungen der horizontalen Böden *r r*.... eines mehrkammerigen Scrubbers für Leuchtgas sind die konischen Düsen *D* angeordnet, welche oben weit, unten eng und gegeneinander versetzt sind, damit der Weg, die Geschwindigkeit und Stromstärke des Gases sich fortwährend ändern.

Fig. 89.



An dem Verfahren der Reinigung von Leuchtgas mittelst Ammoniakgas von C. Fr. Claus in London[1]) hat dieser Verbesserungen angebracht. Das Ammoniak wird direct von dem Destillationsapparat in den zweiten Scrubber oder Waschapparat geleitet, und zwar am oberen Ende desselben. Ferner wird das rohe Leuchtgas, bevor es in die Scrubber oder Waschapparate eintritt, um daselbst mit Ammoniak gereinigt zu werden, so viel als möglich von Teer befreit. Das letztere kann, wie bekannt, durch Livesey's und andere Wascher erzielt werden. (D. P. 39277.)

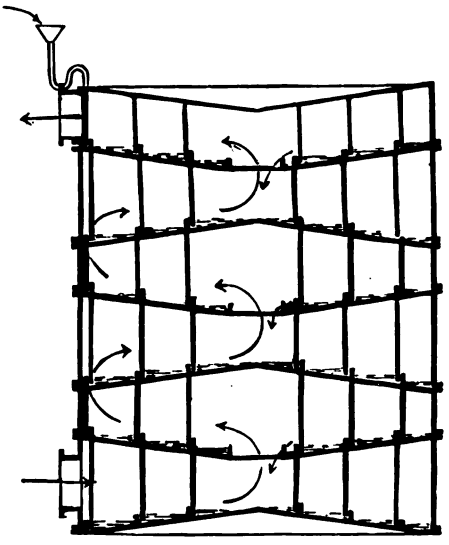
G. Pflücke in Meissen und Th. Hahn in Posen bringen bei Gaswaschern in einem cylindrischen Gefäss trichterförmige Zwischenböden an, in Verbindung mit spiralförmigen Rippen, damit das Gas einen möglichst langen Weg durch den Wascher macht. (D. P. 36600 Fig. 90.)

Ueber den Einfluss der Durchgangsgeschwindigkeit des Gases durch die Reinigungsmasse auf die Reinigung hat E. Kunath in der Vers. des baltischen Gasfachmännervereins am 5. Juli 1886 in Rostock gesprochen. Friedr. Lux (Gef. einges. Separat-Abdruck) berichtet darüber. Es ist eine alte Erfahrung, dass im Sommerbetrieb die Reiniger länger vorhalten als im Winterbetrieb, d. h. dass das gleiche Quantum Reinigungsmasse bei schwachem Betriebe ein weit grösseres Quantum Gas zu reinigen im Stande ist, als bei starkem Betriebe. Eine analoge Erscheinung ist die,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 184.

dass ein Reiniger, der bei einer gewissen Stundenproduction bereits färbt, wieder rein wird, wenn die Production verringert wird. Suchen wir nach den Ursachen dieser Erscheinungen, so tritt uns als nächstliegende Erklärung die Minder-Production im Sommer entgegen, welche dann direct auf das Verhältnis von Production zur Grösse der Reiniger, also auf die Durchgangsgeschwindigkeit des Gases durch die Reinigungsmasse führt. Die Wirkung der Reinigungsmasse wird um so vollkommener erfolgen, je langsamer das Gas durch dieselbe hindurchstreicht.

Fig. 90.



Aus den Versuchen Kunath's ergiebt sich, dass bei einer Geschwindigkeit von 0·016 m pro Secunde neue Masse normal arbeitet, d. h. dass die Absorption der Schwefelverbindungen vollständig und allmälig vorwärtsschreitend vor sich geht. Für gebrauchte regenerirte Masse ergab sich 0·005 m pro Secunde Geschwindigkeit als Grenzwert. Aus diesem Werte berechnet sich nun die Grösse der Fläche jedes Reinigers wie folgt:

Es sei P die Production in cbm innerhalb einer bestimmten Zeit, v die Geschwindigkeit in Metern pro Secunde, q der Querschnitt des Reinigers in qm, z die Anzahl der Secunden für P, dann ist

$$P = v\,q\,z, \text{ oder } q = \frac{P}{v \cdot z}$$

Für eine Tagesproduction von 100 cbm und eine Minimalgeschwindigkeit von 0·005 m ergiebt sich hiernach:

$$q = \frac{100}{0{\cdot}05 \cdot 86400} = 0{\cdot}23 \text{ qm.}$$

Wird dies auf die Praxis übertragen, so ergiebt sich für den Constructeur die Regel, die Reinigerkästen eines Systems mit gleichem Querschnitt mit mindestens 0·23 qm pro 100 cbm Maximal-Tagesproduction zu construiren; der Betriebsmann aber, der mit vorhandenen Kästen arbeiten muss, hat zunächst zu prüfen, wie weit seine Kästen diesen Anforderungen an die Minimalgeschwindigkeit entsprechen und, falls die Zahl und das Arrangement der Kästen dieses gestattet, durch Parallelschalten je zweier oder mehrerer Kästen die Durchgangsgeschwindigkeit auf das nötige Maass zu reduciren, wenn der Querschnitt eines Reinigers sich als zu klein er-

weisen sollte. Dabei ist jedoch immer zu beachten, dass weder die Anzahl der hintereinander in Function tretenden Kästen, noch die Dicke der Masseschichten, sondern immer nur der Querschnitt, und zwar, wenn die Reiniger verschiedene Grösse haben, derjenige des kleinsten Reinigers in Betracht kommt.

Der Kalkprocess bei der Reinigung von Kohlengas. Von H. Veley. (Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 633.)

Zur Reinigung von Leuchtgas empfiehlt H. Harris in London (Engl. P. 12638 v. 19. Juli 1886) mit Sodalösung getränkte Tierkohle.

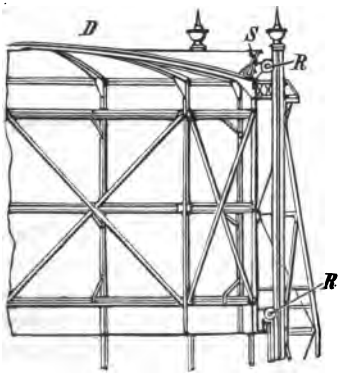
Reinigungsmasse zum Entschwefeln von Gasen und Flüssigkeiten stellt Grevenberg in Bremen dadurch her, dass metallisches Eisen- oder Manganpulver unter stark befeuchtetes Moostorfpulver gebracht wird, so dass die Oxydirung bezw. Hydratisirung der Metallteilchen der zum Entschwefeln von Gasen und Flüssigkeiten bestimmten Reinigungsmasse durch die organischen Stoffe des Torfes eingeleitet und unterstützt wird. (D. P. 35889.)

Um Gaswasser geruchlos zu machen, setzt J. van Ruymbeke (Ver. St. P. 362235) demselben nach und nach kleine Mengen einer Säure, dann ein Alkali zu, filtrirt oder decantirt, behandelt die Flüssigkeit mit einem Oxydationsmittel, wie Permanganat, und einem Erdalkali, trennt wieder von dem Niederschlag und erhitzt mit einem absorbirend wirkenden Agens, wie Knochenkohle, worauf schliesslich filtrirt oder decantirt wird.

Gewinnung von Cyanid und Ferrocyanid aus Gaswasser. (Ver. St. P. 362236. J. van Ruymbeke.)

3. Aufbewahrung und Fortleitung des fertigen Gases. Um die bei Sturmdruck auf die kugelförmige Decke *D* einseitig wirkende, nahezu verticale Druckwirkung fast ganz aufzuheben und den besonders bei tiefem Stande der oberen Glocke bei Teleskopbehältern in den Führungsrollen *R* auftretenden Druck wesentlich zu vermindern, bringt O. Intze in Aachen einen Ringschutzschirm *S* aus Blech am unteren Deckenrande an, welcher die Decke *D* in dem ungünstigsten unteren Teile schützt. Der Winddruck übt hierbei gegen den Schirm *S* ein dem restirenden einseitigen Winddruck auf die Decke möglichst günstig entgegenarbeitendes ausgleichendes Drehmoment aus, infolgedessen bei Sturm ein gleichmässiger Gang der ein- oder mehrteiligen Glocke erzielt wird. (D. P. 37501.)

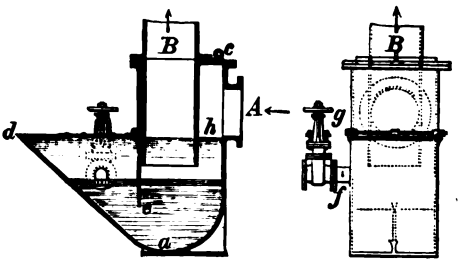
Fig. 91.



Gasabsperrvorrichtung für Rohrleitungen, in denen sich dickflüssige Substanzen absetzen. (D. P. 37182, Fig. 92; J. Schmalz in Witkowitz). Bei *A* ist die Gaszuführung, *B* führt zum Exhaustor; die Wand *a* ist abgerundet, damit das an der Wand rinnende

Pech etc. mittelst einer durch den Stopfen geführten Stange *c* entfernt und gegen den Schnabel *d*, der mit einem Blechdeckel verschlossen ist, gestossen wird. Dasselbe kann mittelst einer Kratze jederzeit ausgehoben werden, da der Kasten durch die Wand *e* und das im Kasten befindliche Wasser, welches stets bis zur Kante des Stutzens *f* (Fig. 92) steht und durch den offenen Schieber *g* abläuft, geschlossen ist. Will man die Rohrleitung absperren, so braucht man nur den kleinen Schieber *g* zu schliessen; dann steigt das zulaufende Wasser bis an die Kante *dh* des Kastens und schliesst dadurch die Rohrleitung ab. Schieber *g* ist leicht zugänglich und kann daher immer rein gehalten werden.

Fig. 92.



Der Undichtigkeitsprüfer für Strassengasleitungen von Carl Schmidt in Breslau besteht aus einem eisernen cylindrischen, unten erweiterten offenen Rohr *a*, Fig. 93, welches in geringem Abstande über dem Strassengasleitungsrohre *c* in den Erdboden eingesetzt wird. Dieses Rohr *a* hat an seinem oberen Ende einen cylindrischen Behälter *b*, welcher durch die Muffe *e* mit dem Rohr *a* verbunden und verdichtet ist. Der Behälter *b* ist mit einem Deckel *d* versehen, der durch den mit Dichtungsring versehenen Falz den Behälter *b* schliesst. Der Deckel *d* hat in seiner Mitte eine kleine Oeffnung *g*, die wiederum durch einen Deckel geschlossen wird. Der Behälter *b* ruht auf dem Bodenansatz *i* der Strassenkapsel *K*, welche in dem Strassendamm *p* fest eingepflastert ist. (D. P. 37180).

Fig. 93.

Gasmesser zur getrennten Registrirung des Tages- und Nacht-Consums wurden Wybauw in Brüssel (D. P. 35274) und Guilleaumne u. Co. in Cöln a. Rh. (D. P. 38702) patentirt.

4. Chemie des Leuchtgases. Ueber die Bewegung des Leuchtgases im Boden in der

Richtung geheizter Wohnräume und über den Kohlenoxydgehalt des Gases. (Rep. an Ch. 1887, 131).

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Leuchtgase. Von T. Fairley (Journ. Soc. Chem. Ind. **1886,** 283).

Die Bildung beträchtlicher Mengen von Salpetersäure bei der Verbrennung von ungereinigtem Leuchtgas hat A. Figuier beobachtet. (J. Pharm. Chim. **13,** 374).

3. Carburirtes Gas.

Girandon's Apparat zur Herstellung carburirter Luft wird von der Société française du gaz d'air carburé in zwei Grössen von 60 und 100 Flammen ausgeführt. Er besteht aus drei Teilen, die durch Rohrleitungen verbunden sind. Eine durch einen Gasmotor betriebene Luftpumpe presst die Luft in einen Gasometer. Aus diesem gelangt die Pressluft durch ein Rohr in einen mit Gasolin gefüllten Behälter und carburirt sich dort, indem sie fein verteilt eine Reihe von im Gasolin angebrachten Siebböden passirt. Das Gas wird bei niederer Temperatur (15°) dargestellt. Der Motor zur Bereitung der Pressluft wird auch gleichzeitig durch das bereitete Gas in Bewegung gesetzt, wodurch besonders eine gleichmässige Erzeugung gesichert ist, andererseits aber auch jede Gefahr vermieden wird. Denn falls jemals ein Brenner, ohne angezündet zu sein, offen bleibt, strömt nur das Gas, welches gerade im Gasometer vorhanden ist, also höchstens Bruchteile von einem Cubikmeter, aus und die weitere Erzeugung wird sofort unterbrochen. Nach einer Angabe in Rev. ind. (**1886,** 273) erzeugt bei diesem Verfahren 1 l Gasolin von 0·650 spec. Gew. 2·2 m^3 Gas, und da 1 l Gasolin in Frankreich 52 Pf. kostet, so kommt 1 m^3 Gas auf 24 Pf. Das erzeugte Gas soll ein starkes und angenehmes Licht geben und, da es gut gereinigt ist, beim Brennen keine schädlichen Dämpfe entwickeln, welche die Luft verschlechtern oder Metallgegenstände angreifen. (Dingl. **262,** 321).

Ein tragbarer Apparat zum Carburiren von Luft von Lothammer in Paris (D. P. 38069) setzt sich zusammen aus einem hermetisch verschlossenen Recipienten C, in welchem man stets eine genügende Quantität Luft vorrätig hält, die durch *A* (Fig. 95) mittelst Pumpe oder anderer Weise zugeführt wird. Der Behälter *C* enthält einen zweiten, gut abgedichteten Recipienten *g* (Fig. 94), welcher aber auch aussen angebracht werden kann. *g* hält wieder den Carburirbehälter *G* umschlossen, welcher das durch Einwirkung der Luft auf den Kohlenwasserstoff gebildete Gas aufnimmt. Der Boden *h* des Carburirbehälters enthält die Flüssigkeit, durch welche die Luft streicht. Dieselbe wird durch kleine Röhrchen bei *I*, der Kohlenwasserstoff durch Hahn *L* und Rohr *l* (Fig. 95) mittelst Trichters zugeführt. Durch Rohr *v* mit Hahn *R* und Oeffnung *k* kann der Kohlenwasserstoff abgelassen werden. Der Heber *F* (Fig. 94) regulirt den Flüssigkeitsstand in *h*. Das Niveau des Kohlenwasserstoffes in *g* wird durch das Rohr *T* von

aussen angezeigt. Die carburirte Luft wird mit durch *M* und *N* (Fig. 95) zur Benutzung fortgeleitet. Um zu verhindern, dass Rohr *T* als Heber wirkt, sind die Klappenventile *o* o^1 angebracht, welche von Glocken *P* und P^1 umschlossen sind. Die Ventile *o* o^1 verhindern ein etwaiges Uebersteigen von Flüssigkeit in einer den Pfeilen entgegengesetzten Richtung. Das

Fig. 94.

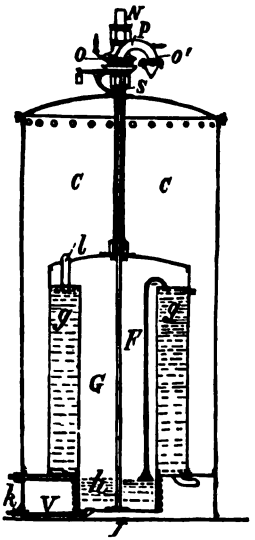
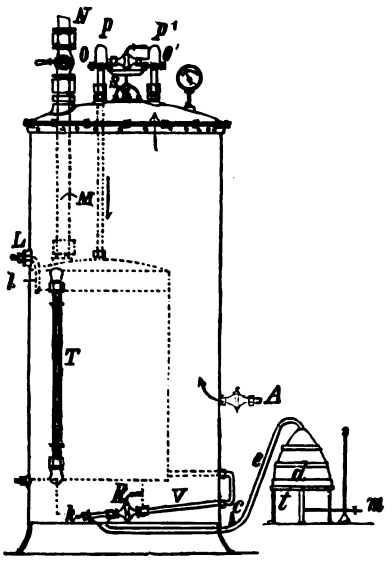


Fig. 95.



Hebelventil *S* auf dem Deckel des Apparates regulirt den Druck in *C*. Um die Temperaturerniedrigung zu compensiren, welche durch das Verdampfen der Kohlenwasserstoffe entsteht, ist die Schlange *e* angebracht, in welcher heisse Luft circulirt, die vorher im Dom *d* (Fig. 95) mittelst Gas- oder Ofenheizung erzeugt wird. Rohr *e* kann durch Doppelwände ersetzt werden. Auf Rohr *e* befestigt, gestattet das Thermometer *c* die Regulirung der Wärme der in *e* circulirenden Luft, indem entsprechend der Hahn *m* der Heizflamme *t* eingestellt wird.

Ferner liessen sich patentiren Carburatoren für Gas: Monier (Fr. P. 158451 u. 168920), Jacquelin (Fr. P. 168786), Fougeron Söhne (Fr. P. 172330), Wackernie (Fr. P. 173894), Cottrell (Fr. P. 178505), Reynand (Fr. P. 178682), Benninghoff (D. P. 38916).

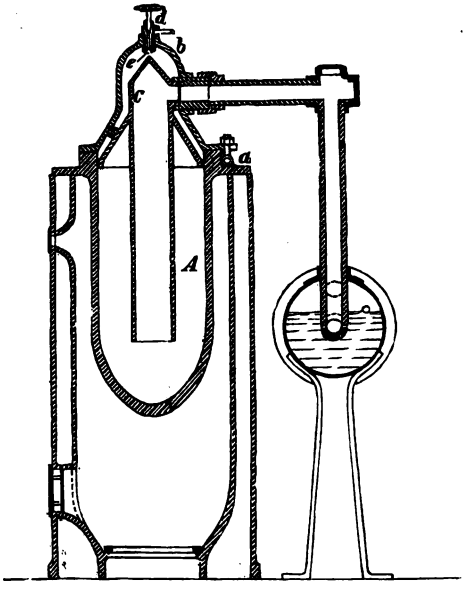
Gas-Laterne mit Carburir-Einrichtung und Regulator für die Temperatur innerhalb der Laterne (D. P. 37515. A. Jahnke in Hamburg).

4. Oelgas.

Retorte zur Oelgaserzeugung (D. P. 38478, Fig. 96; Karl Richter in Leipzig). Eine Doppelhaube *b* und *c* auf einer cylindrischen, unten

spitz geschlossenen Retorte *A* ist mit einem Regulirventil *d* versehen, mittelst dessen durch den Regulirkegel *e* der Einlauf des Oeles in die Retorte *A* genau regulirt und über die Fläche der inneren Haube *c* verteilt werden kann, von welcher es dann an die Wandungen der Retorte *A* abgegeben wird.

Fig. 96.



Einen einfachen Apparat zur Gewinnung von Gas aus Oelen beschreibt Ivison Macadam (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 203).

Ueber Gas aus Oel-Retorten (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, 31).

Viele englische Fabriken verwenden behufs Erzeugung eines billigen Leuchtgases teilweise schottischen Oelschiefer (bis zu 50 Proc. des Rohmaterials) zur Gasfabrikation. Nach Mitchell giebt der Oelschiefer ein sehr gutes Leuchtgas, aber keine brauchbaren Nebenproducte. Bei den steigenden Preisen für Cannelkohle sind die grossen Vorkommnisse von Oelschiefern für England von hohem Werte. (Dingl. 1886, 286).

5. Gas aus verschiedenen anderen Materialien.

Ein Verfahren zur Anwendung von Oelen, Fetten, Teer, Harzen für die Darstellung von Leuchtgas wurde Bertin (Fr. P. 169114) patentirt.

Gewinnung von Leuchtgas und Kohlenwasserstoffen. (Engl. P. 12721 1886 Balfour, Millfield House, Tamworth und J. Lake, Kingsbury bei Tamworth).

Vgl. ferner Cap. Heizstoffe, 3. Heizgase.

6. Gasbrenner und Apparate zum Reguliren, Zünden und Löschen von Gasflammen.

Doppelgasbrenner (D. P. 38026, Fr. Geissler in Dresden). An einem Gasbrenner *a*, Fig. 97, ist ein zweiter geneigt stehender Gasbrenner *c* angeordnet. Dieser ist mittelst der Muffe *b* auf dem Zuleitungsrohr *a* drehbar und kann durch eine Bohrung mit diesem in Communication gebracht werden, so dass bei entsprechender Drehung von *b* auch Brenner *c* gespeist wird.

Bei dem Gasbrenner von Bermbach in Crefeld, Fig. 98, tritt die Luft unten durch ein regulirbares Ventil *k* in einen Vorwärmer *h*, streicht hier um eine Zunge, steigt sodann in einen durch den Mantel *e* hergestellten Luftraum *f*, wo sie sich an den heissen Wandungen des Mantels *e* vollends erwärmt und strömt durch runde Oeffnungen im Mantel, in deren Mitte die Brenner *d* stehen, in die Gasflammen. (D. P. 37467).

Fig. 97.

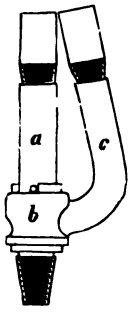
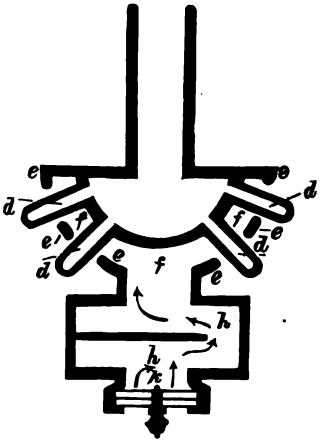


Fig. 98.



Gasbrenner mit selbstthätiger Absperrung des Gases beim Erlöschen der Flamme. (D. P. 36154, Fig. 99; Birch und Henderson in Winnipeg, Canada). Das durch die Feder *l* auf die Gasdurchtrittsöffnungen *o* niedergedrückte Ventil *k* ist mit einem unten offenen und in Quecksilber eintauchenden Hohlcylinder *h* versehen, in welchem ein gewisses Luftquantum eingeschlossen ist. Wird durch Drücken auf den Knopf *s* das Ventil *r* geöffnet, so dass durch den Canal *n* Gas nach dem Brenner *d* gelangen kann, und man entzündet die Gasflamme, dann wird durch Wärmeleitung die in *h* abgeschlossene Luft erwärmt, und dadurch das die Oeffnungen *o* abschliessende Ventil von seinem Sitz abgehoben, so dass dann das Gas durch die Oeffnungen *o* rei hindurch und zum Brenner *d* fliessen kann. Verlöscht aber die Leuchtflamme durch Zufall u. s. w., dann kühlt sich die in *h* abgeschlossene Luft wieder ab und die Feder *l* kann dann auch das Ventil auf die Durchtrittsöffnungen *o* niederdrücken, d. h. den Gasausfluss aus *d* absperren.

Fig. 99.

Bei dem Gasbrenner von H. Schröer in Dresden (D. P. 35064), Fig. 100, brennt die Flamme des Gasbrenners in dem von dem cylindrischen Körper *c* und der Glocke *f* in Verbindung mit dem Glascylinder gebildeten Verbrennungsraume, um eine hohe Temperatur in dem die Flamme umgebenden Raume zu erzielen, was eine hochgradige Vorwärmung des Gases und der Verbrennungsluft zur Folge hat. Durch die Manschette *e* und die Führungsbleche *d* wird Verbrennungsluft der äusseren Flammenfläche zugeführt, um sowol einem Mangel an vorgewärmter Verbrennungsluft als auch einem schädlichen Luftüberschuss im Verbrennungsraume vorzubeugen.

Gasluftbrenner mit innenliegender rotirender Gaseinführung als gleichzeitiges mechanisches Rührwerk. (D. P. 37905. Fr. Gebauer und Ed. Tummer in Charlottenburg).

Fig. 100.

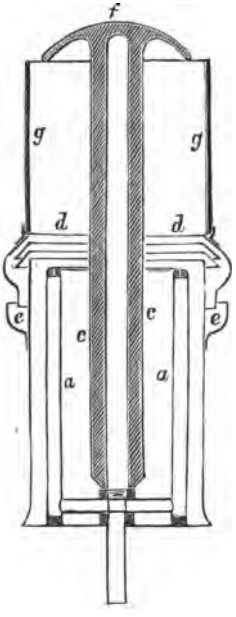
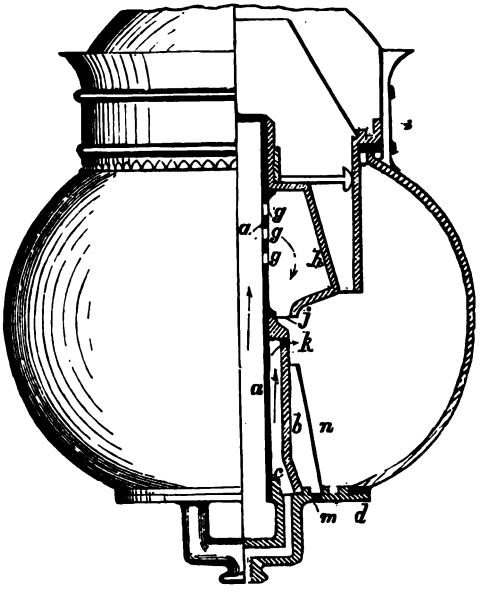


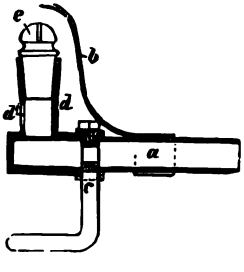
Fig. 101.



J. Horton in Glasgow führt im Innern des Brenners *b*, Fig. 101, eine Röhre *a* durch den Flansch *c* im Boden *d* nach oben. Aus derselben tritt von unten zugeführte Luft durch die Löcher *g* in eine Regenerativ-Kammer *h*, welche durch die bei *k* austretenden Gase hoch erhitzt wird. Bei *j* tritt die gleichfalls hocherhitzte Luft aus *h* in die Innenseite der Flamme, während die auf die Aussenseite der Flamme wirkende Luft durch Oeffnung *m* und Röhre *n* zugeführt wird. (D. P. 38562).

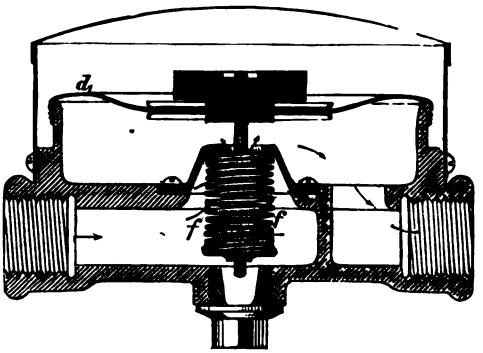
Die Vorrichtung an Oelgaslampen-Brennern zur Anwendung des Gas-Schnittbrenners (D. P. 39057) von C. Lilienfein in Stuttgart besteht in einem auf das Dochtrohr *a* gesteckten Rechen *b* von stark wärmeleitendem Metall. Das Dochtrohr *a* ist in der vorderen Hälfte mit einem cylindrischen Hahn *c* versehen, vor welchem sich der Gasraum befindet. Auf diesen Teil, welcher in der Mitte mit einer feinen Oeffnung für den Gasstrom versehen ist, wird eine senkrechte, mit Zugloch d^1 versehene Röhre *d* aufgesetzt. Durch diese tritt die Verbrennungsluft

Fig. 102.



ein. Die aus dem Brenner *e* brennende Flamme bestreicht die Spitzen des Rechens *b*, welcher über dem Brenner steht, und überträgt so die Wärme auf die Dochtröhre *a*.

Druck-Regulator für Gase oder Flüssigkeiten. (D. P. 34813. Julius Pintsch in Berlin). Fig. 103.



Das mit einer Glocke oder der Membran *d* eines Regulators verbundene Regulirventil besteht aus einer gewundenen Metallfeder *f* von beliebigem Drahtquerschnitt und in beliebig vielen Windungen, welche mit einem passenden Ueberzuge gegen Oxydation versehen ist.

Franz Clouth in Nippes bei Köln hat seinen Gasdruck-Regulator[1]) so eingerichtet, dass durch denselben das Zucken von Gasflammen, die zugleich mit Gaskraftmaschinen aus ein und derselben Gasleitung gespeist werden, ver-

Fig. 104.

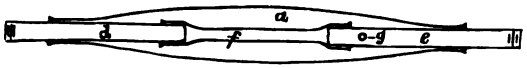
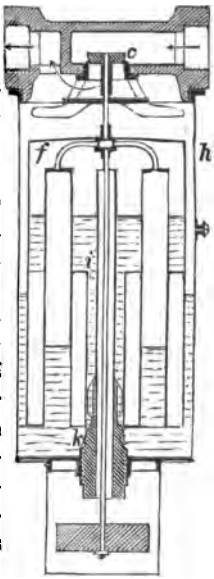


Fig. 105.



hindert wird. Der Zuführungsschlauch *d* communicirt jetzt mittelbar, nämlich durch das Loch *g* im Ableitungsrohre *e*, mit dem Hohlraume des dehnbaren Behälters *a*. Ferner wird die freie Querschnittsgrösse des hier durchgehenden Ventilschlauches *f*, statt durch besondere Bügel wie früher, unmittelbar durch den im dehnbaren Behälter herrschenden Ueberdruck beeinflusst. (D. P. 34811, Fig. 104).

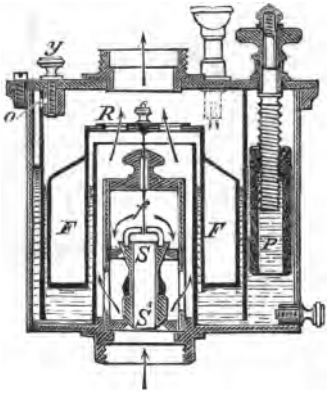
Bei dem Gasdruck-Regulator von F. Siemens & Co. in Berlin (D. P. 34806, Fig. 105) communicirt der Hohlraum der Regulatorglocke *f* durch ein centrales Rohr *i* mit dem Flüssigkeitsbehälter *h*. Ein Kegel *k* dient zur Herstellung eines veränderlichen Querschnitts bei diesem Communicationswege, während die Glocke *f* sich auf- und abbewegt. Hierdurch werden die dauernden Schwingungen beseitigt, in welche Gasdruck-Regulatoren namentlich gern in der Nähe der Abschlussstellung des Regulirventils *c* geraten.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 222.

Der Gasdruckregulator von H. F. Bromhead in London (D. P. 38915) ist charakterisirt durch drei Abteilungen, deren Querschnitte von der Einströmestelle aus stetig wachsen bis zur Ausströmestelle hin.

Bei dem Gasdruck-Regulator von Derval in Paris (D. P. 35803, Fig. 106) ist das doppelte Gasdurchlassventil $S\,S^1$ mit ungleichen Ventilkegeln mittelst eines Platindrahtes f mit dem ringförmigen Schwimmer F verbunden. Der Deckel von F ist mit einem Drehschieber R versehen, durch welchen der Druck des austretenden Gases nach Maassgabe des abströmenden Gasvolumens selbstthätig veränderlich gemacht werden kann. Durch den Taucher P kann der Flüssigkeitszustand im Apparate von aussen her genau geregelt werden. Die durch die Schraube y verschlossene Communicationsöffnung o gestattet den Druck aus dem Apparate in den ringförmigen Behälter überzuführen, um ein gleiches Niveau in den beiden Flüssigkeitskammern des Regulators herzustellen.

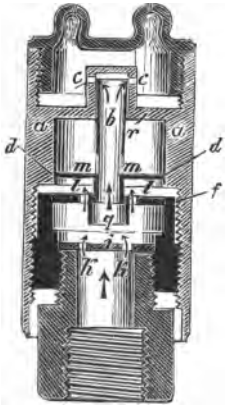
Fig. 106.



Ferner haben Neuerungen an Gasdruckregulatoren angegeben Fleischer, Müller u. Co. in Frankfurt a. M. (D. P. 35090), Albert Teichelmann in Berlin (D. P. 36703), Julius Quaglio und Emil Blum in Berlin (D. P. 37506), Jac. Gareis in Deutz (D. P. 38155).

Der Gasconsum-Regulator der Eisenwerke Gaggenau in Gaggenau (D. P. 37175) besteht aus dem in dem drehbaren Oberteil a angeordneten Schwimmrohr b mit den seitlichen Oeffnungen $m\,m$ und der unter letzteren befestigten Schwimmerscheibe d. Das Rohr b gleitet in dem unten offenen Rohrstutzen q einer mit Durchlassöffnungen $l\,l$ versehenen feststehenden Platte f, so dass das durch Oeffnungen k der Deckplatte i zutretende Gas seinen Weg durch Stutzen q und Schwimmerrohr b nach den regulirbaren Austrittsöffnungen c nimmt, während dasselbe gleichzeitig, durch die Oeffnungen l und m tretend auf die Schwimmerscheibe d wirkt. Durch Drehung des Oberteiles a wird der Abstand des Rohrstutzens q von der Platte i regulirt.

Fig. 107.

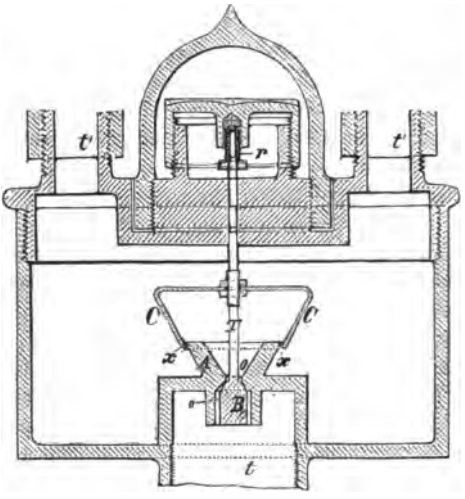


Eine Modification dieses Regulators ist durch D. P. 38160 geschützt.

Gasconsum-Regulatoren wurden noch angegeben von C. F. A. Jahn in Prag (D. P. 35451) und Julius Schülcke in Berlin (D. P. 38095).

Der Apparat zum selbstthätigen Reguliren des Ausflusses von Leuchtgas von Jules Dery in Brüssel besteht aus dem trichterförmigen Teil *A* und der Glocke *C*, welche mit einander einen engen Zwischenraum *x* bilden, durch welchen die aus *t* durch *o* zugeführten Gase bezw. Flüssigkeiten nach den Austritts- bezw. Abflussöffnungen *t' t'* gelangen können. Glocke *C* und Verschluss *B* sind an der senkrechten Axe *T* befestigt, welche bei *r* lose in einer Feder hängt. Ist der Gasdruck hoch, so steigt die Glocke, wodurch sich die Oeffnungen *o* durch den Kolben *B* verengen, während bei niedrigem Gasdruck die Oeffnungen *o* weit geöffnet sind. Zum Zwecke noch genauerer Regulirung kann noch eine zweite Glocke verwendet werden, welche an der gleichen Stange *T* angebracht ist, wodurch sich die Vorrichtung namentlich zur Verwendung bei der Eisenbahn-Beleuchtung eignen soll. (D. P. 37574).

Fig. 108.



Ein principieller Fehler in der Construction der heute üblichen Gasdruck-Regulatoren. Von D. Coglievina, Ingenieur in Wien (Z. chem. Ind. 1887, 70).

7. Paraffin und Erdwachs.

Ueber Paraffinlager im westlichen Serbien berichtet A. B. Griffiths (Chem. N. **54**, 93). Das nahe dem Flusse Golabara befindliche Lager erstreckt sich über 30 Quadratmeilen und besteht aus Hunderten von Schichten von weissem und grauem Schiefer, zuweilen unterbrochen durch kleine Schichten von weisslichem Thon. Diese Schiefer sind reich an Paraffin und völlig frei von bituminösen Verunreinigungen. Nach dem Verfasser dürfte das Paraffin dieser Lager vegetabilischen Ursprunges sein, entstanden durch natürliche Destillation alter Braunkohlen, welche in der Nähe sich reichlich vorfinden.

Eine neue Raffinir-Methode für Mineralöle, Paraffin, Ozokerit und verwandte Kohlenwasserstoffe wird von Friedrich Redl besprochen. (Chem. Z. 1887, 415). Handelt es sich um schwere Mineralöle, so bringt man dieselben in einen Agitator, in welchem man sie durch mechanische Kraft (Luftgebläse ist durchaus nicht anwendbar) mit 20 bis

30 Proc. Benzin mischt. Man agitirt nun kurze Zeit, um eine vollständige Mischung zu erreichen, lässt die entsprechende Menge Schwefelsäure einlaufen und agitirt mit voller Kraft. Die Agitationsdauer ist um $^3/_4$ Zeitdauer kürzer, als beim gewöhnlichen Verfahren. Der Niederschlag erfolgt überraschend schnell und scheidet sich scharf von der gereinigten Flüssigkeit ab. Schon nach 20 Minuten kann der saure Teer abgezogen werden, worauf das Oel mittelst Pumpe oder Montejus in einen ähnlichen Mischapparat übergeführt wird. Die gesamten Apparate sind dicht untereinander verbunden, und bildet der Kühlschlangen-Ablauf den Endpunkt. Wenn das abgesäuerte Oel im zweiten Apparate durch 25grädige Aetznatronlauge neutral gemacht ist, wird es in eine Blase übergezogen, wo das Benzin durch directen oder indirecten Dampf abdestillirt wird.

Beim Ozokerit erfolgt die Raffinirung in gleicher Weise wie bei den schweren Oelen, nur muss warm gearbeitet werden. Der Ozokerit ist vorerst auf 120° zu erwärmen, damit das gebundene Wasser und leichte Oel frei werden. Ein höheres Erhitzen ist nicht nötig, da bei der schliesslichen Behandlung mit überhitztem Dampf die gesamten leichten Oele ausgetrieben werden. Nach Abkühlung bis auf 75° lässt man 50 Proc. Benzin von 0·700 sp. G. unter langsamem Agitiren zufliessen. Es braucht wol nicht erwähnt zu werden, dass die gesamten Apparate unter einander communiciren und, wie vorher erwähnt, sich an die Kühlschlange anschliessen. Die Dämpfe des warmen Benzins müssen sich aus den Agitatoren in der Ablaseschlange condensiren. Die Agitation erfolgt in verstärkter Weise, sobald die Säure eingetragen wurde. Die Verwendung von rauchender 78grād. Schwefelsäure ist unbedingt vorzuziehen. Bei Anwendung von 10 Proc. Vitriolöl erhält man ein beinahe ganz weisses Product, welches nach bekannter Weise mit Entfärbungspulver völlig gebleicht wird. Bei der Neutralisation muss warmes Wasser von 70° verwendet werden.

Das durch obige Methode erhaltene Product unterscheidet sich von dem Ceresin durch grössere Transparenz, es gleicht einem matten, glänzenden Paraffine, ohne jedoch die Plasticität des Ceresins einzubüssen. Während nach den bisherigen Erfahrungen in der Ceresinfabrikation die Ausbeute von weissem Fabrikat nicht über 60 Proc. gebracht werden kann, erhält man durch obiges Verfahren nach Angabe des Verf. 83 Proc. Ausbeute. Das Pressverfahren der alten Methode entfällt hier völlig, und beschränkt sich die Endarbeit auf einfache Filtration, wie sie in Ceresinfabriken üblich ist.

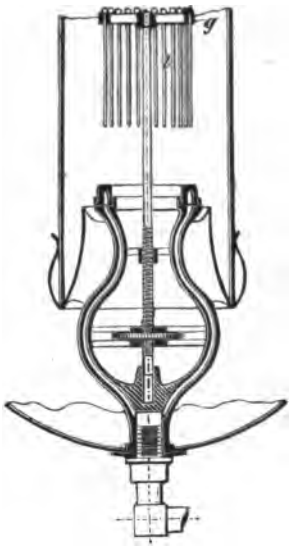
7. Intensives Licht.

Otto Fahnehjelm in Stockholm hat die Herstellung der von ihm angegebenen Glühkörper[1]) dahin abgeändert, dass die aus Metallblech, Porcellan, Thon oder anderen feuerfesten Materialien bestehenden Nadelträger *g*

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 193.

mit geeigneten Löchern versehen werden, um die mit Köpfen versehenen Glühnadeln *l* in diese Löcher einhängen zu können. Dadurch lassen sich alle schadhaft gewordenen Nadeln sehr leicht auswechseln. (D. P. 34807).

Fig. 109.



C. Auer von Welsbach[1]) stellt nach dem Engl. P. 15286/1886 seine Leuchtkörper folgendermaassen her. Die über dem Brenner angebrachte Kappe oder Haube ist aus Baumwollstoff angefertigt und mit den Oxyden von Lanthan und Zircon, eventuell unter Zusatz von Yttererde, imprägnirt. Die Oxyde müssen völlig frei von Eisen sein. Als Verhältnisse werden empfohlen: 60 Proc. Zirconerde, 20 Proc. Yttererde und 20 Proc. Lanthanerde. Das Gewebe wird durch einen feinen Platindraht versteift und mittelst desselben in der Flamme gehalten. Beim Glühen wird der Faserstoff sofort verascht, während die Erden die ursprüngliche Form beibehalten.

Das Zirconlicht hat sich im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse für Projectionsapparate gut bewährt. Dasselbe ist rein weiss und giebt, durch das Spectroskop zerlegt, ein continuirliches Spectrum, das die Fraunhofer'schen Linien von A bis H enthält, dagegen keine Spur einer hellen Spectrallinie. Dieses Licht kommt dem Sonnenlicht am nächsten, übertrifft für viele Zwecke das elektrische Licht und stralt wenig Wärme aus, so dass man es den Objecten ziemlich nähern kann. (Chem. Z. Repert. 1886, 192 aus Laterna magica 1886, 37).

Durch eine von O. Wey in Berlin angegebene Vorrichtung werden die Magnesiarückstände vom Brennermundstück an Magnesiumlampen durch ein Uhrwerk entfernt, und wird das von dem brennenden Magnesium herabhängende Aschenband abgebrochen. Es können dazu Schieber, Bürsten, rotirende Scheiben oder Walzen, scherenartige Vorrichtungen und ähnliche Mechanismen benutzt werden. (D. P. 37010).

Sicherheitsleitung für Glühlampen. (Electrician 1887, 276).

Fr. Böckmann.

XXVI. Heizstoffe.

1. Torf, Braun- und Steinkohle, Briquets.

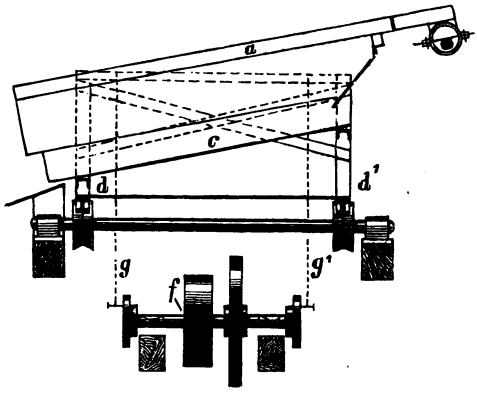
Chr. Müller in Demmin hat einen Antriebsmechanismus für Torfstechmaschinen construirt (D. P. 36193).

[1]) Techn.-chem Jahrb. 8, S. 226.

Nach M. von Wendland in Bernried wird eine feste Masse aus zerkleinertem Torf hergestellt durch Kochen eines Gemisches derselben mit etwa 5 Proc. Abfallpapier in Wasser; Versetzen der filtrirten Flüssigkeit mit chromsaurem Kali (etwa $1^1/_2$ Proc.) und gewöhnlichem Leim (8 bis 10 Proc.) und nachfolgendes Kochen derselben (etwa 1 Stunde lang); Kochen der Torfmasse mit der Leimlösung; Abkühlen dieser gallertartigen Masse und Zusetzen von Natronwasserglas (etwa 10 Proc.); Giessen oder Pressen dieser Masse in metallene Formen und Eintauchen der noch etwas weichen Abgüsse in heisses Leinöl. (D. P. 36751).

Aufbereitung von Kohlen nach F. C. Glaser in Berlin. D. P. 34319. Die durch einen Briart'schen Rost hindurchfallenden Kohlen gelangen in einen Separationskasten, welcher je nach der Anzahl von Korngrössen, welche man erhalten will, ein oder mehrere aus gelochten Blechen oder geflochtenem Draht hergestellte Siebe *c* enthält, welche nach vorn oder nach den Seiten auskragen. Dieser Separationskasten, mit dem die verschiedenen Siebe *c* fest verbunden sind, ist wiederum verbunden mit den beiden gebogenen eisernen Trägern $d\,d^1$, welche auf zwei Rollen hin- und herbeweglich sind. Die Bewegung dieser eisernen Träger $d\,d^1$ und somit der ganzen Separationsvorrichtung erfolgt von der Transmission *f* aus durch die Zugstangen *g* und g^1. Der Angriff der Zugstangen kann von einem beliebigen Punkte aus erfolgen, nur müssen die Mittellinien dieser Zugstangen stets Tangenten des Bewegungskreises sein, den die Träger $d\,d^1$ machen.

Fig. 110.



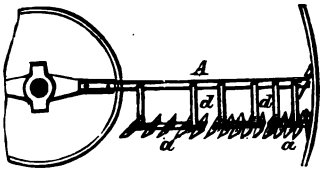
Verschiedene Neuerungen in der Braunkohlenindustrie sind zu erwähnen.

Die Zeitzer Eisengiesserei und Maschinenbau-Actiengesellschaft in Zeitz bringt Jalousietüren an den Dampftelleröfen für Braunkohlen an. Die Dampfteller sind nach aussen durch Türen begrenzt, welche aus Blechen bestehen, die zwischen sich horizontale Schlitze lassen, um die Luft über das auf den Tellern befindliche Trockengut streichen zu lassen. Nach Oeffnung der in Angeln aufgehangenen Türen sind die Teller einzeln sofort zugänglich. (D. P. 35410). Dies ist bei Betriebsstörungen und um die Verbreitungdes etwa auf einem Teller ausbrechenden Brandes zu verhindern, von Wichtigkeit.

Nach dem D. P. 35411 derselben Firma sind bei Rührwerken für

Braunkohlen-Trockenapparate die Rührschaufeln *a* mit den Armen *A* einzeln oder gruppenweise durch Federn *d* verbunden, damit die Schaufeln den im Laufe des Betriebes entstehenden Unebenheiten des Bodens nachgeben können. Fig. 111.

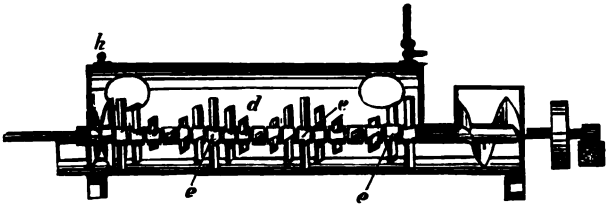
Fig. 111.



Die Zeitzer Gesellschaft construirt die Trockenöfen so, dass die einzelnen Trockenräume von einander, unter voller Zugänglichkeit der Trockenteller, durch Mauerwerk getrennt sind. Sie werden von einem gemeinschaftlichen Hauptcanal aus durch mit Schutzblechen abgedeckte und mit Schiebern versehene Canäle mit kalter oder warmer Luft gespeist. Dabei ist die Einrichtung getroffen, dass bei einem entstehenden Brande jeder einzelne Trockenraum für sich von der Luft abgesperrt wird. Somit kann der Brand in dem einzelnen Raume leicht durch Einlassen von Wasserdampf gelöscht werden, und es pflanzt sich der Brand nicht gleich auf das ganze System fort. (D. P. 36199).

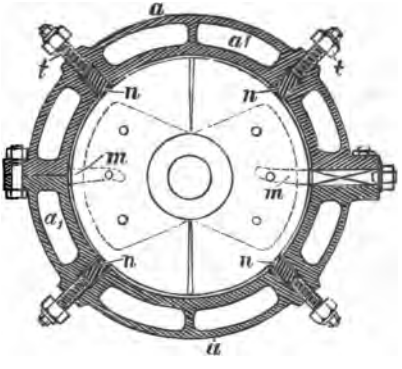
Paul Haeuser in Meuselwitz hat folgenden Anfeucht- und Mischapparat für Braunkohle zur Briquettefabrikation angegeben. (D. P. 38452; Fig. 112. Durch die rotirenden Transportmesser *e* wird die Kohle in dem Raum *d* gemischt, während gleichzeitig in den oberen Teil des Apparates Wasserdampf geleitet wird, dessen Spannung durch das Wassersackrohr *h* regulirt wird. Der Dampf soll nicht nur die Kohle anfeuchten, sondern auch die Teeröle lösen, welche in gelöstem Zustande dann als Bindemittel für die zu pressenden Briquettes dienen.

Fig. 112.



Die Zeitzer Eisengiesserei und Maschinenau - Actiengesellschaft in Zeitz hat eine Schneckenpresse für Torf, Braunkohle, auch für Thon und dgl. construirt. In dem konischen Rumpf *a* der Presse sind in Richtung der Achse desselben Schienen *n* durch die Schrauben *t* verstellbar angeordnet, zum

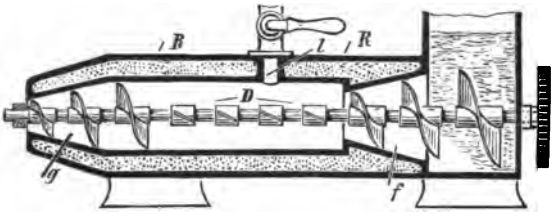
Fig. 113.



Zweck den Schneckenflügeln bei Abnutzung derselben als Anlage zu dienen und die Drehbewegung des Pressgutes im Rumpf ebenso wie die der Gegenmesser *m* zu verhindern. Der durch die Doppelwand gebildete Hohlraum *a'* dient zum Anwärmen mittelst Dampf, wobei durch das entstehende Condensationswasser eine glatte Innenfläche des Rumpfes erzielt wird (D. P. 38404).

Dieselbe Firma hat einen continuirlichen Mischcylinder erfunden. (D. P. 37319). Der Mischcylinder *D* ist mit konischem Eintrittscanale *f* und konischem Austrittscanale *g* versehen, in welchen Canälen das Material durch Schnecken oder dergleichen derart comprimirt wird, dass der im eigentlichen Mischcylinder der Behandlung unterworfene Teil des Materials durch den in den Canälen *f g* comprimirten Teil desselben abgeschlossen wird. Im Mischcylinder *D* liegt das Material locker und wird mit Dampf oder Flüssigkeit, die durch Rohr *l* zuströmen, gemischt. Der Mantel *R* dient zum Heizen.

Fig. 114.



Der Firma Stamme & Co. in Hannover ist eine Neuerung an dem Saltery'schen Briquetirverfahren[1]) patentirt worden. (D. P. 39505). Das Material, Erz, Kohlenklein, Kohlenstaub, Sägespäne und dgl., wird mit Melasse unter Zusatz von Leinöl angefeuchtet, das Gemenge bei sehr hohem Druck gepresst, und dann werden die erhaltenen Formstücke bei einer Temperatur von 200 bis 250° C. gedarrt. Auf diese Weise soll vermieden werden, dass die Briquets Feuchtigkeit anziehen und zerfallen, welcher Uebelstand dem bisherigen Verfahren anhaftete.

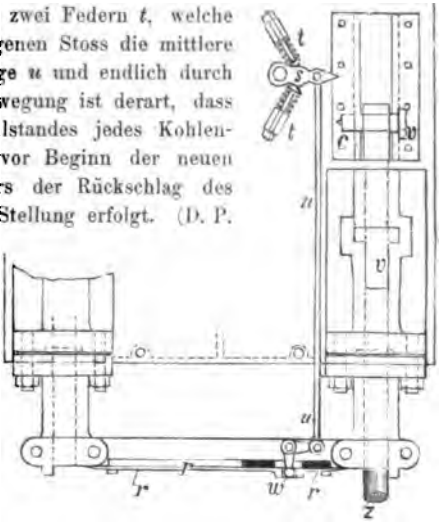
M. Balcke in Düsseldorf hat eine Maschine zur Herstellung von Pressnusskohle angegeben. Bei der Mischvorrichtung für Staubkohle mit flüssigem Bindemittel ist in die mit durchgehender Messerwelle ausgerüstete Rinne noch ein Trog eingeschaltet. In demselben sammelt sich die Masse an und wird durch rechts und links gewundene Messer in der Weise gerührt, dass der grössere Teil derselben eine voranschreitende, der kleinere Teil eine rückgängige Bewegung erhält, wodurch eine innige Vermischung der Kohle mit dem flüssigen Bindemittel erreicht wird. Schöpfarme führen die fertig gemischte Masse der Fortsetzung der Rinne und durch diese den Presscylindern zu.

Die vorn offenen Reibungspressen mit hin- und herschwingendem Stempel *v* besitzen eine Abschneidevorrichtung zum Trennen der gepressten Kohlencylinder (Fig. 115), bestehend aus einem Schieber *r* mit Messern an beiden Enden, welche die aus den Pressen getretenen Kohlencylinder *s* in

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 230.

der Austrittsebene einschneiden. Die Bewegung dieses Messerschiebers *r* geschieht durch einen Finger *c* an einem der beiden Kurbelstangenzapfen, ein von dem Finger vor- und rückwärts bewegtes, horizontal schwingendes Pendel *s*, zwei Federn *t*, welche dem Pendel nach dem empfangenen Stoss die mittlere Stellung wiedergeben, eine Stange *u* und endlich durch einen Winkelhebel *w*. Die Bewegung ist derart, dass in der Mitte der Zeit des Stillstandes jedes Kohlencylinders der Einschnitt, und vor Beginn der neuen Bewegung jedes Kohlencylinders der Rückschlag des Messerschiebers in die mittlere Stellung erfolgt. (D. P. 35416.)

Fig. 115.



Leon Cline in Chicago stellt nach dem Engl. P. 5024, 1886 ein künstliches Brennmaterial her, indem drei Tle. Holzkohlenpulver mit 1 Tl. gemahlenem verkohlten Kork gemischt wird. Für Desinfectionszwecke soll dem Pulver noch 1 Proc. Chlorkalk zugesetzt werden. Die comprimirte Masse brennt von oben nach unten und ist zur Erzeugung einer mässigen Wärme anwendbar.

Nicht allein der Coksteer, sondern auch Erdöle und Braunkohlenteere werden mehr und mehr als Rohmaterial für Benzolkohlenwasserstoffe benutzt. Schwere, helle oder dunkle Paraffinöle (Braunkohlenteeröle), rohe Schiefer- und Erdöle, die bei Raffinirung der rohen Erdöle hinterbleibenden Residuen, die bei Bereitung des Oelgases aus Paraffinöl oder Petroleumrückständen resultirenden Teere und alle sonstigen mineralischen Oele ergeben bei Destillation unter Druck, welcher mindestens 2 Atmosphären beträgt, leichte Kohlenwasserstoffe (Benzin- und Leuchtöle) und dickflüssige Schmieröle oder asphaltartige Oele. Bei der Destillation unter Druck wird die Ausbeute an leichten Oelen sehr gesteigert, und man erhält Rückstände, die sogleich als gute Schmieröle oder als Asphaltöle verwendet werden können.

Der angewendete Druck ist nach dem D. P. 37728 der A. Riebeck'schen Montanwerke, Actiengesellschaft in Halle a. S. für jede einzelne Sorte der Oele ein ganz bestimmter, und zwar eignet sich für schwere Paraffinöle (Braunkohlenteeröle) je nach ihrer Beschaffenheit am besten ein Druck von 3 bis 6 at., für Rohpetroleum und dessen Residuen ein Druck von 2 bis 4 at und für Oelgasteer ein Druck von 4 bis 6 at. Der im gen. Pat. angegebene Apparat gleicht im wesentlichen dem in der Braunkohlenteerindustrie gebräuchlichen Destillirapparat, doch ist zwischen Blase und Kühlschlange ein Ventil eingeschaltet, welches sich selbstthätig öffnet und die Verbindung

zwischen Blase und Kühlschlange herstellt, sobald der zur Zersetzung gewünschte Druck erreicht ist.

2. Coks.

Die der Firma Thyssen & Co. in Mülheim a. d. Ruhr patentirte Coksofentür besteht aus einem in der Längs- und Querrichtung gewölbten und an den Rändern gebördelten Eisenblech, welches mit einem konischen Flacheisen garnirt ist. Die Vorzüge dieser Ausführung gegenüber den bisherigen Einrichtungen bestehen in der grösseren Leichtigkeit, in der Widerstandsfähigkeit gegen das Verziehen und schliesslich darin, dass die Wölbung in der Mitte, wo die Hitze am grössten ist, es gestattet, hier eine stärkere Auskleidung mit feuerfestem Material vorzunehmen. (D. P. 37061.)

Um beide Türen an horizontalen Coksöfen gleichzeitig zu heben, haben Gebr. Röchling in Saarbrücken auf der Coksausdrückmaschine ein Getriebe angeordnet, welches mittelst zweier Kettenrollen und Ketten das Heben der Ofentüren vor dem Ausstossen des Cokskuchens und mittelst einer Bremse ein gleichzeitiges Niederlassen derselben gestattet. (D. P. 35407.)

Jul. Quaglio in Berlin hat die glückliche Idee ausgeführt, die Comprimirung der Kohle vor der Vercokung nicht nach der Füllung im Ofen, sondern vor der Füllung ausserhalb des Ofens zu bewirken. Die Einrichtung, welche für alle Arten horizontaler Ofensysteme construirt und angewendet werden kann, besteht im wesentlichen aus zwei aus einander gehenden Seitenwänden von gleicher Länge mit der Vercokungskammer, mit welchen eine bewegliche Bodenplatte und zwei Stirnplatten ein parallelepipedisches Gefäss bilden, dessen Dimensionen nur etwas kleiner als der Cokskammerraum, soweit er mit Kohle gefüllt werden soll, sind. Dieser ganze Kohlenkasten steht auf einem Wagen, mittelst dessen er vor jede einzelne Cokskammer gebracht werden kann. Der gepresste Kohlenkörper wird mittelst der Coksausstossmaschine mit dem Boden und den Stirnwänden des Kastens in die Vercokungskammer geschoben oder gezogen, während die Seitenwände draussen bleiben. Darauf werden die Stirnwände abgenommen, und die Bodenplatte wird zurückgezogen. Der Kohlenkörper kann auch ohne Bodenplatte, aber mit den Seiten- und Stirnwänden eingebracht werden, worauf man letztere wieder zurückzieht. Zum Comprimiren der Kohle innerhalb des Kastens dient eine Stampfvorrichtung, deren Stampfen sich entweder in horizontaler Richtung über dem mit Kohle gefüllten Kasten hinbewegen, oder unter denen der Kasten entlang bewegt wird. Die Stampfen sind in ihrer Höhenlage verstellbar. (D. P. 36097.)

Kleist und Zedler in Ober-Lagiewnik haben den Apparat, Fig. 116, zum Ausfugen undicht gewordener, im Betriebe befindlicher Coksofenkammern angegeben. Der Apparat wird, nachdem der Hohlcylinder *a* mit breiigem Mörtel gefüllt, mit dem Mundstück *b* an die betreffende Fuge der Ofenwandung gehalten und sodann der Kolben *c* mit Hilfe der mit Handgriff

versehenen Stange *d* mit der einen Hand vorgeschoben, während die andere Hand das mit *a* fest verbundene Rohr *f* festhält. Es wird hierdurch der Mörtel in die Fuge gepresst. (D. P. 36545.)

Fig. 116.

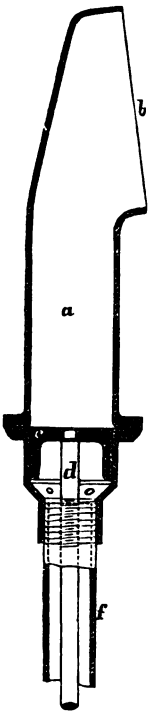
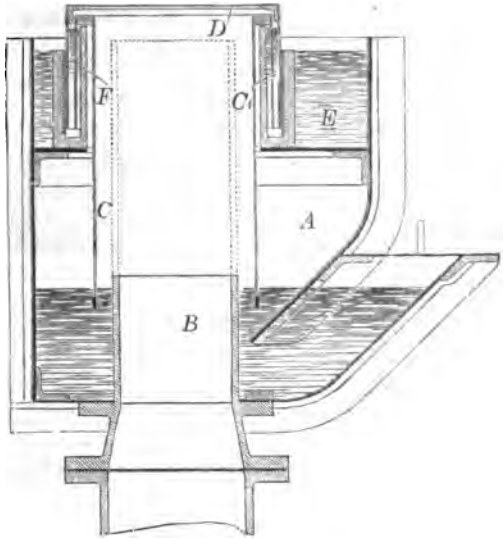


Fig. 117.



Quaglio hat ein sehr sicher wirkendes Wasserverschluss-Ventil für Coksöfen mit Gewinnung der Nebenproducte construirt. (D. P. 36357. Fig. 117.) Ueber dem Gasabführungsrohr ***B*** ist das Stülprohr *C* mit zweimaligem Wasserverschluss angebracht. Letzterer besteht in einem oberen Wasserkasten ***E*** und einem unteren ***A***. Das Stülprohr geht offen bis nach aussen und ist oben mit einem Deckel ***D*** mit oder ohne Wasserverschluss versehen. Somit ist also eine leichte Reinigung während des Betriebes (für die Röhren ***B*** und *C*) ermöglicht.

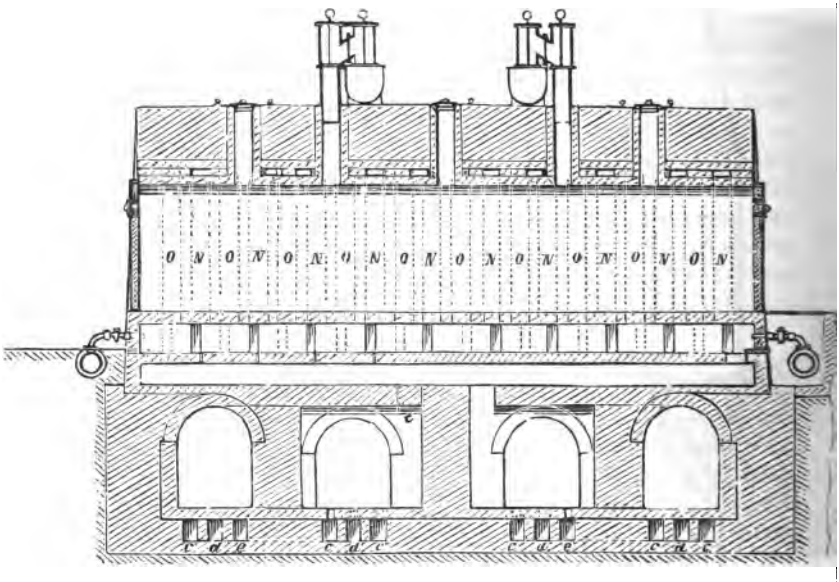
Nach dem von Heinr. Stier in Zwickau angegebenen Vercokungs- und Gasgewinnungsverfahren arbeiten sämtliche Kammern eines Coksofensystems paarweise. In je einem Paar von Kammern wird abwechselnd in der einen Kammer eine Vergasung (Heizgaserzeugung oder vollständige Verbrennung), in der anderen eine Entgasung (Destillation), und zwar stets die letztere durch die erstere betrieben. (D. P. 35120.)

Gebr. Röchling in Saarbrücken lassen die Verbrennungsluft zunächst in einen unter dem Abhitzecanal gelegenen Längscanal eintreten. Dieselbe umspült von hier aus von beiden Seiten den Abhitzecanal und den darüber gelegenen Gaszuleitungscanal und tritt schliesslich durch rechts und links von letzterem gelegene Schlitze in den Sohlcanal, um hier die Verbrennung

des zwischen je zweien dieser Schlitze austretenden Gases zu bewirken. (D. P. 35001.)

Bei horizontalen Coksöfen mit Zugumkehrung und canalartig gestalteten Regeneratoren bringen Gebr. Röchling in Saarbrücken unterhalb der Sohle der letzteren Canäle *cde* an; Fig. 118. Die brennenden Gase werden nun

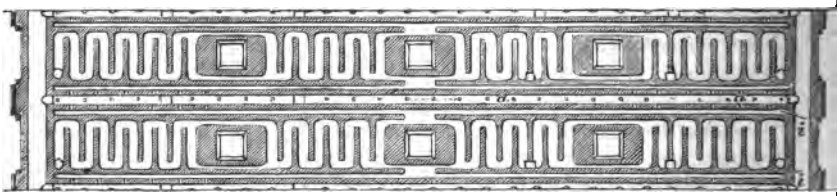
Fig. 118.



aus den Sohlcanälen durch die Pfeilerzüge *N* aufwärts und über das Gewölbe der Vercokungskammer, durch die mit je einem Zug *N* verbundenen Züge *O* des anderseitigen Pfeilers abwärts oder umgekehrt geführt. Die Züge sind auf jeder Seite des Ofens so angeordnet, dass ein Zug mit aufsteigenden Gasen mit einem solchen mit absteigenden Gasen abwechselt. (D. P. 38312.)

Dr. C. Otto in Dahlhausen a. d. R. hatte bei den in den Patenten No. 7054 und No. 13156 beschriebenen Coksöfen die Anordnung *i* getroffen,

Fig. 119.



dass die Luftcanäle *i* sich in Windungen über die ganze Ausdehnung des Ofengewölbes erstrecken. Durch diese Canäle wird den abwechselnd zwischen

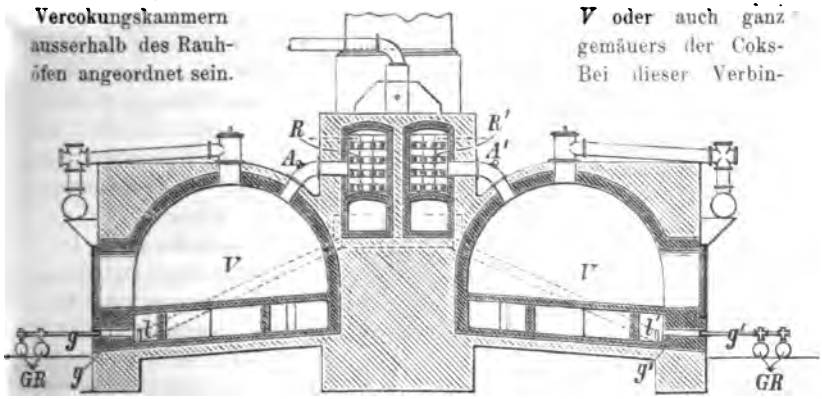
ihnen und den Seitenwänden der Oefen liegenden Gascanälen *a* an beiden Enden derselben Luft zugeführt. Luft- und Gascanal bilden jetzt nach dem D. P. 37062 je einen zusammenhängenden, über die ganze Ofenlänge sich erstreckenden Raum. Unter dem Canal *a* ist noch ein zweiter horizontaler Canal angeordnet, welcher mit dem Canal *a* entweder durch einen Längsschlitz oder eine Anzahl Löcher in dem Boden in Verbindung steht.

Heinr. Herberz in Dortmund bewirkt die Vorwärmung der Verbrennungsluft in Canälen oder Rohrleitungen, welche, über den Ofenkammern oder über den Seitenzügen derselben liegend, ihre Erwärmung von einer besonderen Gasfeuerung erhalten. (D. P. 37129.)

Die im vorigen Jahrg. bereits erwähnte von Otto ausgeführte Adaptirung der Bienenkorböfen für Regenerativfeuerung und Gewinnung der Nebenproducte[1]) ist in dem D. P. 37280 der Commanditgesellschaft Dr. C. Otto & Co. in Dahlhausen a. d. R. und der Bergwerksgesellschaft Hibernia und Shamrock in Herna näher mitgeteilt. Die eintürigen (Bienenkorb- oder muffelförmigen) Coksöfen sind mit Lufterhitzern verbunden, welche einräumig oder zweiräumig sein können.

Im Falle der Anwendung von einräumigen Lufterhitzern müssen für die Verbrennungsproducte der Coksöfen mindestens zwei Wege oder Hauptabzugscanäle vorhanden sein, durch welche sie aus der Umgebung der Verbrennungsräume zu dem Schornstein gelangen können. Die einräumigen Lufterhitzer *R R*¹ (Fig. 120) können innerhalb des Rauhgemäuers und über, unter, neben, hinter oder zwischen den Vercokungskammern *V* oder auch ganz ausserhalb des Rauhgemäuers der Coksöfen angeordnet sein. Bei dieser Verbin-

Fig. 120.



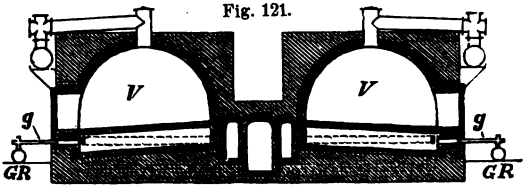
dung von eintürigen Coksöfen mit einräumigen Lufterhitzern sind Canäle *l* und *l*¹ zwischen je zwei Vercokungskammern *V* derartig angeordnet, dass je einer dieser Canäle je zweien der Vercokungskammern entweder als Luftzuführungs- oder als Abhitzeabführungscanal dient. Wenn das Gas durch die Gasrückleitung *G R* und die Zuleitungen *g* in die Sohlcanäle

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 232.

der Vercokungskammern *V* geleitet wird, dann tritt die Luft in den Lufterhitzer *R* und durch die Canäle *l* in die Sohlcanäle der Vercokungskammer. Die Verbrennung erfolgt bei dem Zusammentritt von Gas und Luft. Die Verbrennungsproducte ziehen durch die Sohlcanäle durch *l'* nach *R'* und dann nach dem Schornstein.

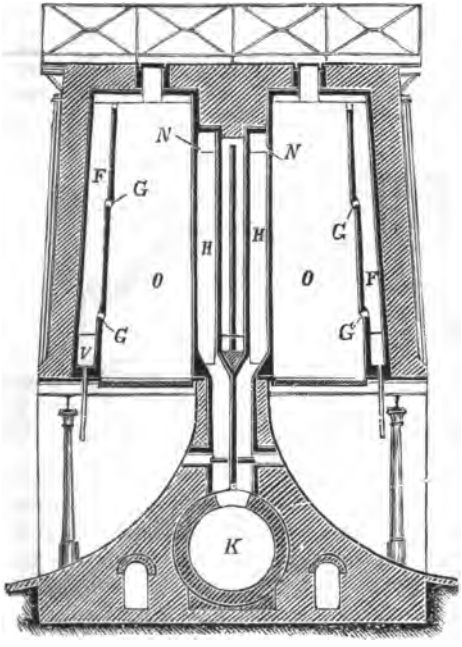
Im Falle der Anwendung von zweiräumigen Lufterhitzern (Fig. 121) genügt schon ein Weg für die Verbrennungsproducte, aus welchem sie aus der Umgebung der Vercokungsräume *V* zu dem Schornstein gelangen können. Die Lage der zweiräumigen Lufterhitzer kann, wie bei den einräumigen, eine mannigfaltige sein. Der Betrieb der mit solchen zweiräumigen Lufterhitzern verbundenen Coksöfen ist ohne Zugumkehrung und nur so zu führen, dass durch einen der Räume des Lufterhitzers immer die Abhitze und durch den anderen immer die zu erhitzende Luft streicht.

Fig. 121.



Zwischen den Oefen und den Abhitzecanälen oder den Lufterhitzern sind bei beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen zwischen Coksöfen und Lufterhitzern Canäle *A* angebracht, welche bei der Inbetriebsetzung der Oefen als Gasabzüge und zur directen Erwärmung der Lufterhitzer dienen und, sobald die Gase durch die Condensation gehen sollen, auf irgend eine Weise abgesperrt, zugesetzt oder weggenommen werden können.

Fig. 122.



Joseph Collin in Dortmund hat den in Fig. 122 gezeigten verticalen Coksofen construirt. (D. P. 36518.) Die Gase treten aus den Vercokungskammern *O* durch die bogenförmigen Schlitze *G* in die Canäle *F*, von hier durch die Oeffnungen *V* in zickzackförmige seitliche Canäle, um von diesen durch Oeffnungen *N* in die zwischen den Ver-

cokungskammern gelegenen Canäle *H* und aus diesen in den Hauptabzugscanal *K* zu gelangen. Die Vereinigung der Verbrennungsluft mit den Gasen erfolgt bei den Oeffnungen *V*.

Anthracitcoks werden nach Lutkus (Eng. Min. J. **40**, 239) in Wales in der Weise hergestellt, dass 60 Tle. Anthracitstaub mit 35 Tln. bituminöser Kleinkohle und 5 Tln. Pech im Desintegrator vermischt werden und dann die Masse vercokt wird.

3. Heizgase.

Ueber das Vorkommen und die Verwendung von natürlichem Brenngas in Nordamerika berichtet G. Lunge in Z. Chem. Ind. **1**, 125.

Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung einer Anzahl der wichtigsten amerikanischen Gasquellen, zugleich mit einigen anderen, zur Vergleichung herangezogenen:

	West Bloomfield (N. Y.)	Olean (N. Y.)	Burn's well Butler Co. (Penn.)	Harvey well Butler Co. (Penn.)	Cherry tree Indiana Co. (Penn.)	Leechburg Armstrong C. (Penn.)	Creighton Allegheny Co. (Penn.)	Penn Fuel Co.'s well, Westmoreland Co.(Penn.)	Fuel Gas Co.'s well, Westmoreland Co.(Penn.)	Gas aus sumpfigem Boden	Baku	Gas in Cannelkohle von Wigan eingeschl.	Bläser aus einer Kohlengrube in Süd-Wales
asserstoff . . .	—	—	6·10	13·50	22·50	4·79	—	Methan mit ein wenig Kohlensäure	19·56	—	0·98	—	—
than	82·41	96·50	75·44	80·11	60·27	89·65	96·34		78·24	47·37	93·09	80·69	95·42
an	—	—	18·12	5·72	6·80	4·39	—		—	—	—	4·75	—
opan	—	—	Spur	—	—	Spur	—		—	—	—	—	—
hlensäure . . .	10·11	—	0·84	0·66	2·28	0·35	3·64		—	3·10	2·18	6·44	0·60
hlenoxyd . . .	—	0·50	Spur	Spur	Spur	0·26	—		—	—	—	—	—
ckstoff	4·31	—	—	—	7·32	—			—	49·39	0·49	8·12	3·98
uerstoff	0·23	2·00	—	—	0·83	—	—		2·20	0·17	—	—	—
chtgebende Kohlenwasserstoffe	2·94	1·00	—	—	—	0·56	Spur		—	—	3·26	—	—
pec. Gewicht . .	0·693	0·692	0·6148	0·5119	—	0·5580	0·5923	0·56	—	—	—	—	—
nalytiker	H. Wurtz	Rob. Young	S. P. Sadtler	Sadtler	Sadtler	Sadtler	F. C. Phillipps	Rob. Young	Rogers	Bischof's Chem. Geologie		J. W. Thomas	

Mithin ist das amerikanische natürliche Gas nicht völlig gleich dem von Baku oder dem in den Spalten von Kohlen eingeschlossenen, sondern unterscheidet sich davon namentlich durch einen oft sehr beträchtlichen Gehalt an freiem Wasserstoff; allerdings ist auch hier das Methan stets der weit vorherrschende Gemengteil. Die Gasquellen befinden sich meist in grösster Nähe von Petroleumquellen, kommen in denselben Sandsteinschichten vor. Das Gas eignet sich nicht nur zur Dampfkesselheizung, sondern wird auch für metallurgische Zwecke, mit Ausnahme des Hochofenprocesses und besonders vorteilhaft bei der Siemens'schen Regenerativfeuerung, zumal in der Glasindustrie, benutzt (vgl. S. 161). Als Leuchtmaterial ist es weniger geeignet.

In einem Hauptcentrum des Gasquellen-Bezirks in Pittsburgh soll das Naturgas plötzlich ausgeblieben sein. (Sprechs. 1887, 35).

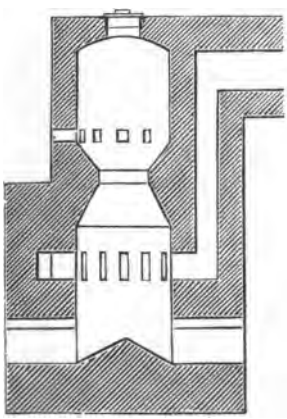
Mich. Cahen in Brüssel stellt reines Kohlenoxydgas in der Weise her, dass Kohlensäure unten in eine verticale Retorte geführt wird, welche mit Kohlen gefüllt und von aussen geheizt ist. Das von den verdichtbaren Destillationsproducten der Braun- oder Steinkohlen in Condensationsapparaten befreite Kohlenoxyd soll dann zum Heizen der betreffenden Retorten selbst benutzt werden. (D. P. 34885).

Nach Ch. Tellier in Paris wird das zu vergasende Brennmaterial mit Hülfe zweier Kolben in einen verticalen, im Innern des Apparates stehenden „Digestor" gepresst. (D. P. 36133).

Ein Gaserzeuger von John Hanlon in New-York besteht aus drei Generatorkammern, von denen die mittlere die Destillirkammer für bituminöse Kohle ist, während die beiden seitlichen als Zersetzungskammern für harte Kohle, Coks oder Holzkohle dienen. Ferner sind Dampfüberhitzungskammern vorhanden, welche mit Eisenabfällen beschickt werden. Das durch Destillation der kohlenstoffhaltigen Substanzen und Zersetzung des Wasserdampfs gebildete Gasgemisch wird nach den drei, in Abteilungen geteilten Fixirkammern geleitet. Letztere sind mit in verschiedenen Höhenlagen angebrachten Gasausströmungsröhren versehen. Die verschiedenen Kammern lassen sich auf verschiedene Grade erhitzen, und auf diese Weise kann das während einer Schicht producirte Gas durch verschiedene Teile von erhitztem Ziegelwerk geleitet werden, die stets eine passende Temperatur haben, um Combination und Fixirung des Gases zu bewerkstelligen, ohne aus dem Kohlenwasserstoff festen Kohlenstoff abzuscheiden. (D. P. 35522).

Das Wesentliche des Gaserzeugers von Franz Zahn in Dresden besteht darin, dass derselbe sich nach oben zu plötzlich verengt und dass der Eintritt der Verbrennungsluft an zwei getrennten Stellen, nämlich in dem oberen engeren und in dem unteren weiteren Raum stattfindet. Fig. 123. Diese plötzliche Verengung soll bei backender Steinkohle bewirken, dass sich die gebildeten Coksbogen nicht festsetzen und leicht hinabgestossen werden können, weil dieselben begreiflicherweise an den nach unten sich erweiternden Wänden nicht solchen Halt, als an senkrechten oder nach unten zusammengehenden Wänden haben. Bei manchen Steinkohlen kann mit Vorteil statt des üblichen Rostes eine frei aufgehängte Schlitz- oder Rostconstruction unter Wegfall jedes darunter liegenden Trägers angewendet werden, wodurch die Luft nicht so verteilt ist wie bei den Roststäben, sondern an wenigen

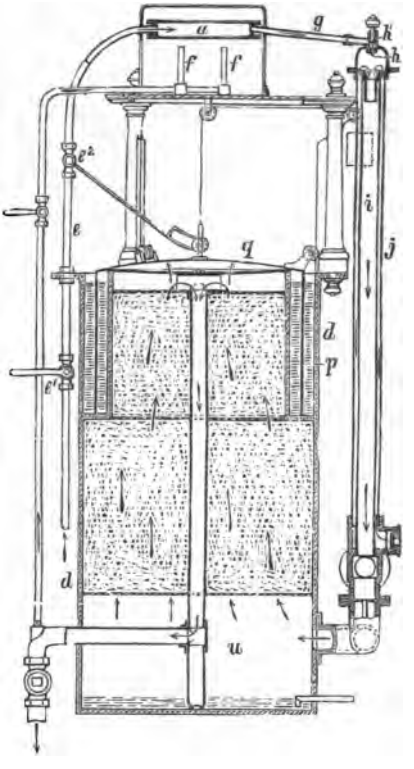
Fig. 123.



Stellen in die Coks eintritt, so dass eine lebhafte Verbrennung der Coks unter grosser Hitzeentwickelung stattfinden kann. (D. P. 35262).

Clark in London hat folgenden Gasapparat angegeben (Fig. 124). Durch Rohr *e* mit Absperrhahn e^1 und Regulirhahn e^2 gelangt Gasolin in die Retorte *a*, wo es durch Bunsenbrenner *f* erhitzt wird. Das Gas strömt nach *g* und dann durch eine der Straldüsen *h*, deren Nadelventile h^1 es ermöglichen, dem Gase einen engeren oder weiteren Durchgang nach dem Rohre *i* zu verschaffen. Durch die Stralwirkung wird Luft angesogen, die behufs Vorwärmung die Ringräume zwischen den Rohren *i* und *j* durchströmt. Das sich bildende Kohlenwasserstoff- und Luftgemisch gelangt nach der Unterabteilung *u* des Mantels *d* und weiter aus diesem durch Scrubbermaterial unter die Glocke *q* des im oberen Mantelteile gebildeten Gasometerbassins *p*. (D. P. 38771).

Fig. 124.

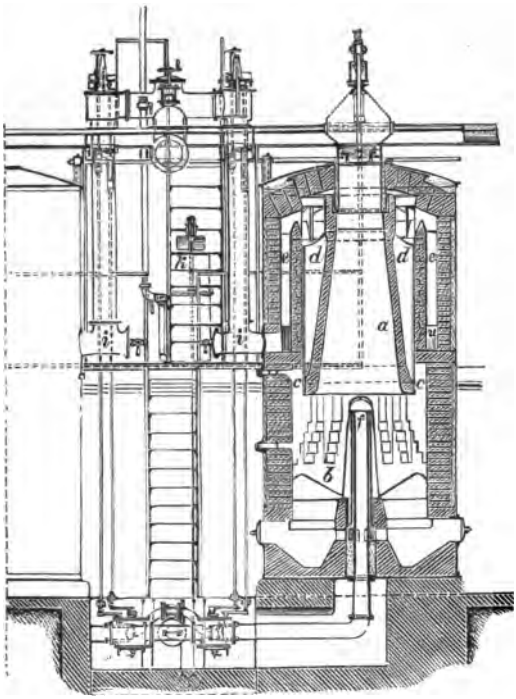


Nach Benninghoff in Kendall Creek, Penn., wird zur Mischung von Luft und Gas mittelst einer Druckpumpe Gas und Luft durch in einander mündende Rohre gesaugt. Ein für den Verbrauch bestimmter Teil der Mischung wird durch eine an der Druckseite der Pumpe beginnende und in Form eines Kreislaufs nach der Saugseite der letzteren zurückgeführte Leitung gedrückt, welche den Ueberschuss an mit Luft vermischtem Gas wieder in die Pumpe abgiebt und hierdurch die Mischung in beständiger Bewegung erhält. (D. P. 38916).

Bei dem Gaserzeugungsapparat von Andreae in Wien Fig. 125 ist der Füllschacht *a* von den auf- und absteigenden Canälen *c d e* und *u* umgeben, damit derselbe durch die abziehenden Gase beheizt und sein Inhalt teilweise entgast wird. Die Ueberhitzung des zur Wassergasbildung benötigten Dampfes und die Erwärmung der Luft wird einem Ueberhitzer *f* übertragen, welcher einen abgestumpften Kegel bildet, der als Rippenkörper construirt ist, und welcher innerhalb der Brennstoffschicht des Vergasungsraumes *b* Aufstellung gefunden hat. Um den Betrieb zweier oder mehrerer Oefen zu ermöglichen, sowie um die Gasproduction dem jeweiligen Gasconsum ent-

sprechend selbstthätig zu reguliren und die Anlage eines grossen Sammelbehälters überflüssig zu machen, ist die Anordnung getroffen, dass ein kleiner Gasbehälter *k* mit den Gasausströmungsröhren *i* durch eine Rohrleitung, welche innerhalb des Gasbehälters endet, in directer Verbindung steht. Das Steigen und Fallen des Gasdrucks in *k* wird im umgekehrten Verhältniss auf die Einlass- bezw. Absperrvorrichtungen für Luft und Wasserdampf übertragen. (D. P. 37887).

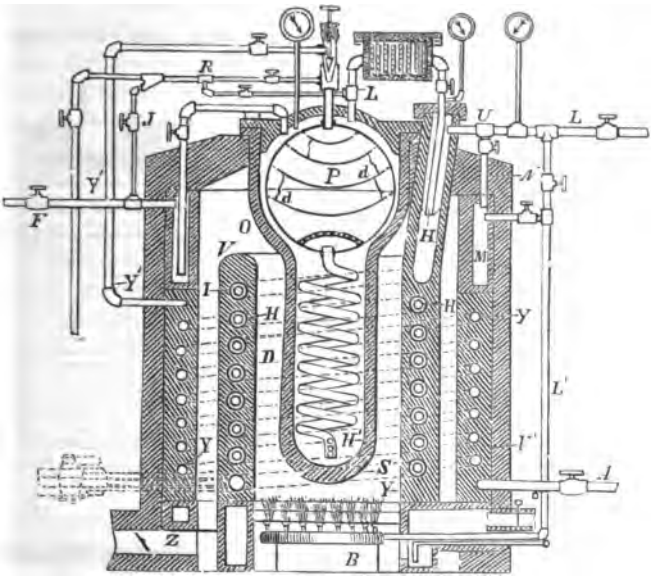
Fig. 125.



Archer in Washington hat den in Fig. 126 dasgestellten Gaspparat construirt. Im Innern des cylindrischen Behälters befinden sich zwei zu einander concentrische Cylinder *V* und V^1 und ein birnenförmiger Behälter *O*. In diesem sitzt ein kugelförmiger Kessel *P*, an dem unten ein schraubenförmig gewundenes, in den Hals des Behälters *O* hinabreichendes Rohr H^1 angebracht ist. Ein schraubenförmig gewundenes Rohr *Y*, das im Innern des Cylinders V^1 angeordnet ist, steht mit einem oben in den Kessel *P* mündenden Rohr Y^1 in Verbindung. Durch Rohr *A* tritt in das Rohr *Y* Dampf ein, der dann durch Y^1 nach dem Kessel *P* strömt. Oberhalb desselben mündet in das Rohr Y^1 ein Rohr *R*, durch welches flüssige Kohlenwasserstoffe fliessen. In das Rohr Y^1 ist ausserdem über der Mündung des Rohres *R* ein Injector eingeschaltet, durch den die flüssigen Kohlenwasserstoffe in das Rohr Y^1 gesogen und mit dem Wasserdampf vermischt in den Kessel *P* gelangen. Um die Kohlenwasserstoffe mit dem Wasserdampf noch inniger zu vermischen, sind in *P* calottenförmige, an den Rändern durchlochte Bleche und seitliche Bleche *d* angebracht. Durch die Heizvorrichtung *B* wird der Behälter *O*, sowie der Kessel *P* und das Rohr H^1 erhitzt, so dass die Mischung aus Wasserdampf und Kohlenwasserstoff gasförmig wird und daher, wenn dieselbe unten aus dem Rohr H^1 austritt, um dasselbe herum in den Behälter *O* in die Höhe steigt. Von hier gelangen die Gase durch ein Rohr *L*

nach einem in schraubenförmigen Windungen in dem Cylinder *V* angeordneten Rohre *H*. Dieses ist concentrisch umgeben von einem Rohr *I*. An dem unteren Ende ist das Rohr *H* offen und communicirt mit dem umgebenden Rohre *I*. Die Gase steigen also zwischen *H* und *I* wieder in die Höhe und gelangen durch die Rohre *U* und *N* in einen in dem Cylinder V^1 befindlichen Canal *M*. Auf dem ganzen Wege bis hierher ist die Temperatur der in den Röhren befindlichen Mischung durch die Heizvorrichtung

Fig. 126.



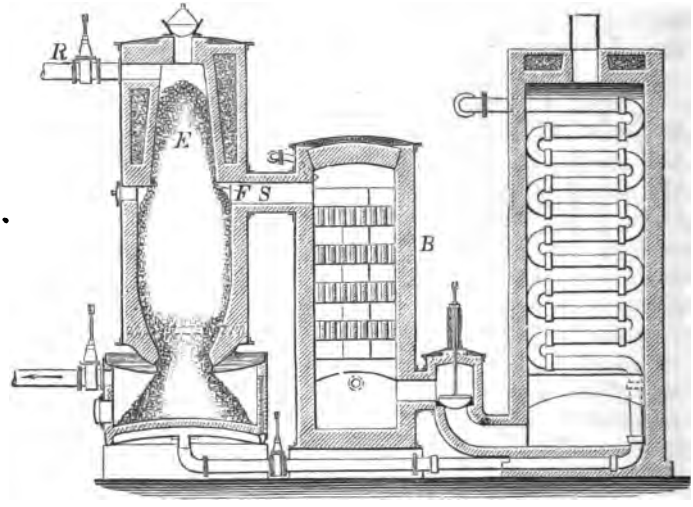
fortwährend gestiegen, so dass aus der Mischung ein permanentes Gas geworden ist. Von dem Canal *M* aus gelangt dieses durch Rohr *F* zum Gasometer oder zu dem Ort, wo es gebraucht werden soll. Ein Teil geht auch durch das Rohr L^1 zur Heizvorrichtung *B*. Durch ein Zweigrohr *J* kann von *F* Gas nach dem Einströmungsrohr *R* geleitet werden, wenn die einströmenden Kohlenwasserstoffe erhitzt werden sollen. Die von der Feuerung herrührenden Verbrennungsgase steigen zunächst in dem Schacht *D* zwischen dem Hals *S* und dem gusseisernen oder stählernen Cylinder *V* in die Höhe, wobei sie den Behälter *O*, den Canal *M* und die Röhren *H* und *I* erhitzen. Dann strömen die Verbrennungsgase abwärts zwischen den beiden Cylindern *V* und V^1, wobei das Rohr *Y* und auch die Röhren *H* und *I* erhitzt werden, und gelangen darauf durch den Canal *Z* in den Schornstein. (D. P. 37890.)

Nach dem D. P. 38165 der Acme Liquid Fuel Company in New-York werden Kohlenwasserstoffe und Wasser in zwei getrennten und mit Gefälle

verlegten Rohrsystemen von wachsendem Querschnitt zuerst in gespannte Dämpfe verwandelt, welche getrennt überhitzt werden. Die überhitzten Dämpfe gelangen bei gleichzeitiger hoher Spannung in einen gemeinsamen Sammel- und Mischraum, woselbst die Bildung des Wassergases vor sich gehen soll. Bei der Verwendung des Wassergases zu Heizzwecken werden Brenner benutzt, denen die Luft durch seitlich am Brenner angeordnete regulirbare Rohre zugeführt wird.

Die Europäische Wassergas-Actien-Gesellschaft in Dortmund hat folgende Einrichtung an Wassergasgeneratoren angebracht. (D. P. 36431.) Der Generatorschacht (Fig. 127) erstreckt sich nach oben über den zum

Fig. 127.



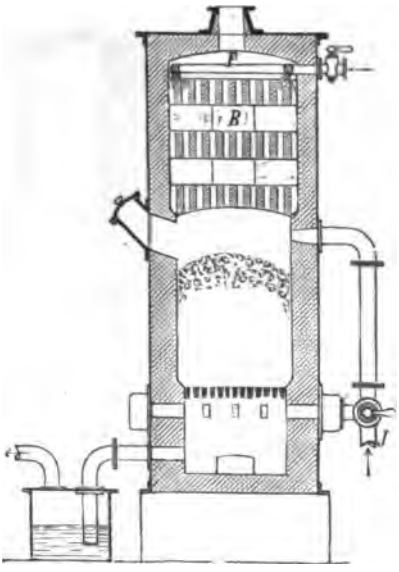
Eintritt von Dampf und Austritt von Generatorgas bestimmten Canal *S* hinaus. Der hierdurch geschaffene und an seinem oberen Ende mit einem Ableitungsrohr *R* versehene Raum *E* dient zum Austreiben der flüchtigen Bestandteile des Brennmaterials mittelst Wasserdampfes, welcher in einem Regenerator *B* überhitzt wird, der seine Wärme aus der Verbrennung des beim Warmblasen des Generators entwickelten Generatorgases empfängt.

Die aus dem frischen Brennmateriale entstehenden Kohlenwasserstoffe sollen mittelst Wasserdampfes in Wassergas umgesetzt werden, indem die Kohlenwasserstoffe demjenigen Dampf, welcher zur Erzeugung von Wassergas aus dem festen Brennmaterial dient, beigemischt werden und das Gemisch durch den erhitzten Regenerator geleitet wird.

Dieselbe Gesellschaft bringt nach dem D. P. 36665 mit dem Gasgenerator einen geschlossenen Raum *B* (Fig. 128) in Verbindung, welcher nach Art eines Regenerators mit feuerbeständigem Material locker angefüllt ist, und durch welchen die im Generator beim Warmblasen erzeugten und

durch secundäre Luftzuführung verbrannten Gase hindurchströmen. In dem oberen Teile dieses Raumes ist das perforirte Rohr *F* zu dem Zwecke angebracht, während des Gasmachens Wasser in den Raum *B* einzuführen und aus demselben durch Berührung mit dem erhitzten feuerbeständigen Material den zur Wassergasbildung erforderlichen Dampf zu erzeugen.

Fig. 128.



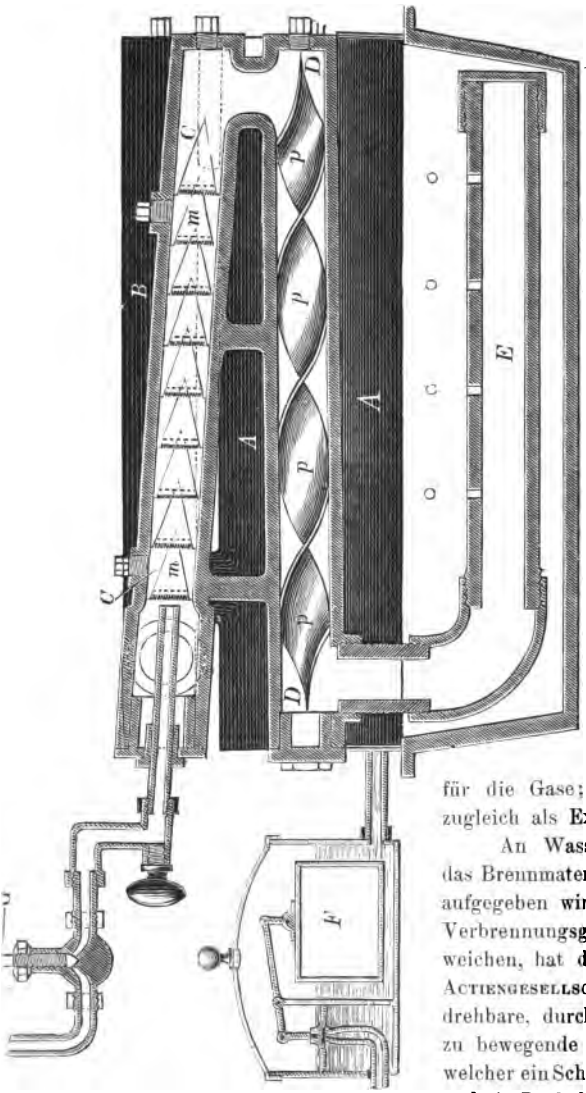
Nach dem D. P. 36712 derselben Gesellschaft wird der Generator in einen mit Feuerbüchse versehenen Dampfkessel verlegt, so dass die Büchse den Mantel des Generators bildet. Der im Generator über dem Brennmaterial freibleibende Raum dient dann als Feuerraum des Kessels und dessen Wandung als dampferzeugende Fläche. Diese kann durch Einfügung von Field-Röhren vergrössert werden. Die zur Verbrennung erforderliche Oberluft wird in geeigneter Weise durch besondere Rohre zugeführt.

Zur Erzielung eines an Wasserstoff reichen Wassergases behandelt M. Bauer in Berlin nach dem D. P. 38904 ein glühendes Gemisch von Kohle und Eisenoxyden mit Wasserdampf. Beim Beginne des Processes wendet man statt des Eisenoxydes metallisches Eisen an. Es vollziehen sich dann mehrere Processe. Einerseits entsteht aus Kohle und Eisenoxyd Kohlensäure (auch Kohlenoxyd) und Eisen. Aus Kohle und Wasserdampf entsteht Kohlenoxyd und Wasserstoff, aus Wasserdampf und Eisen entsteht Eisenoxyd und Wasserstoff, ebenso aus Kohlenoxyd und Wasserdampf Kohlensäure und Wasserstoff.

De St. Martin in Brüssel hat einen Apparat zur Herstellung eines Gasgemenges aus zersetztem Wasser und Mineralöl construirt (D. P. 36134). Derselbe besteht aus einem Kessel *A* mit selbstthätigem Speiseapparat *F*, mit welchem Kessel ein oder mehrere Ueberhitzer *B* verbunden sind. Diese stehen mit einer mit Mischkegeln *m* versehenen Retorte *C* in Verbindung, in welche das Mineralöl tropfenweise durch einen Hahn oder ein Ventil *G* eingeleitet wird. In dieser Retorte *C* findet die Zersetzung des Wasserdampfes und die Verdampfung und teilweise Zersetzung des Mineralöles statt. Hinter dieser ersten Retorte *C* und in Communication mit derselben kann man eine oder mehrere andere Retorten *D* anordnen, in welchen die begonnene Zersetzung und Destillation beendigt wird und auch die Vermengung der auf diese Weise entstandenen Gase durch eine innerhalb

dieser Retorte angeordnete archimedische Schraube *pp* vor sich geht. Beim Austritt aus den Retorten *D* kommt dieses Gasgemenge zu einem Brenner *E* mit einer oder mehreren Oeffnungen, an welchen die Gase verbrennen und die Wärme erzeugen, die zu irgend einem Zwecke verwendet werden soll, sowie gleichzeitig diejenige, welche zur Fortsetzung der Operation erforderlich ist.

Fig. 129.



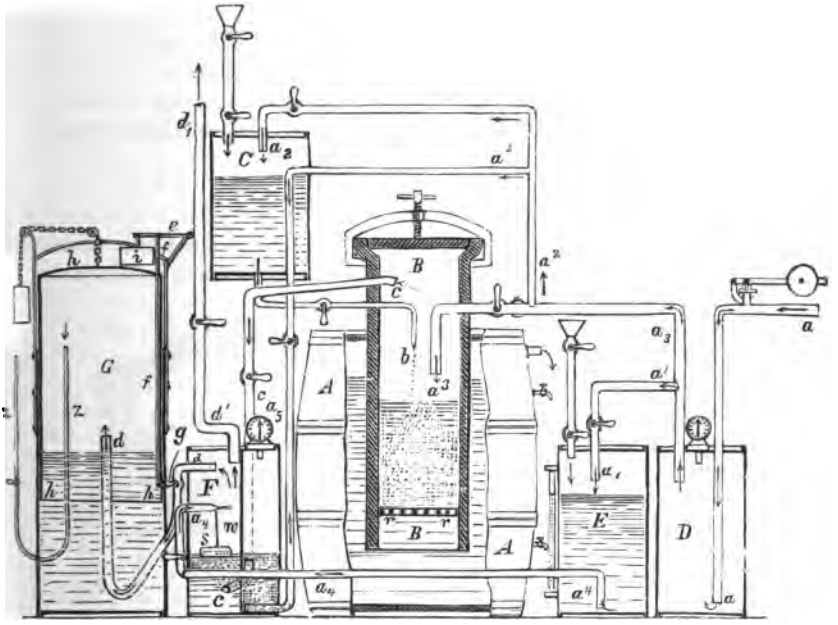
Bruno von Steinaecker in Lauban hat in den D. P. 33718 und 35025 Vorrichtungen zur Herstellung von Heiz- und Leuchtgas angegeben, welche in Verbindung mit den continuirlich arbeitenden Generator die Vortrocknung und Vergasung des Brennmaterials bewirken, ferner solche zur Regulirung der Schütttungshöhe (durch verschiebbare Verticalwände); die Gasleitung enthält Filtrir- und Reinigungsvorrichtungen für die Gase; die Gasbehälter wirken zugleich als Exhaustoren.

An Wassergasapparaten, bei denen das Brennmaterial durch dieselbe Oeffnung aufgegeben wird, durch welche auch die Verbrennungsgase in den Schornstein entweichen, hat die Europäische Wassergas-Actiengesellschaft in Dortmund eine drehbare, durch einen Steuermechanismus zu bewegende Platte angeordnet, mittelst welcher ein Schornstein, ein Aufgabetrichter und ein Deckel über die genannte Oeffnung geschoben werden kann. Der zu dem Zweck benutzte Dampfhahn besteht aus einem feststehenden unteren Teil, der einen Hahnkegel und zugleich

den Drehzapfen für die genannte Platte bildet, aus einem combinirten Hahngehäuse nebst Hahnkegel als drehbaren Mittelteil und aus einem feststehenden Gehäuse. Mit dem unteren Teil ist das Dampfzuführungsrohr, mit dem Hahnkegel des Mittelteils ein Dampfblaserohr zum Hindurchsaugen von Luft durch das Brennmaterial beim Warmblasen bestimmt, und mit dem feststehenden Gehäuse das zum Generator führende Dampfrohr verbunden (D. P. 35934).

Rachholz in Dresden stellt ein Gemisch aus atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas in folgendem Apparate her, Fig. 130. (D. P. 36704). In dem Raume *B* findet die Bereitung des Wasserstoffgases statt, indem Schwefelsäure auf Eisen oder Zink, das auf dem Rohr *r* liegt und unter Wasser steht, geleitet wird. Die Schwefelsäure ist im Behälter *C* aufbewahrt.

Fig. 130.



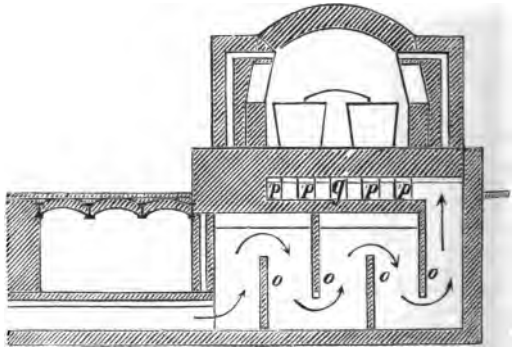
Mittelst Luftpumpe wird comprimirte Luft durch das Rohr *a* nach dem Windkessel *D* geleitet und geht von hier einmal durch Rohr a^1 nach dem Kessel *E*, welcher mit Gasölen gefüllt ist, um diese nach dem Behälter *F* zu drücken, zweitens durch Rohr a^2 nach dem Schwefelsäurebehälter *C*, um auch diese durch Rohr *b* nach der Gasbereitungsstelle zu drücken, und endlich durch Rohr a^3 nach dem Rohr *B*, um sich selbst mit dem dort bereiteten Wassergas zu vermischen. In dem Rohr a^3 ist zur Sicherung ein Rückschlagventil angeordnet. Das Gemisch aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft geht durch durch das Rohr *c* nach dem Carburirungsapparat

F, in welchem die Gasöle durch das Rohr a^4 gegen eine Gazewand w gespritzt werden. Der Zufluss der Gasöle kann durch einen mit dem Rohr a^4 in Verbindung stehenden Schwimmer s abgesperrt werden, sobald der Gasölstand eine bestimmte Höhe erreicht hat. Aus dem Behälter F tritt das carburirte Gemisch einmal durch das Rohr d nach dem mit Haube versehenen Gasometer G, das andere Mal wird es direct durch das Rohr d^1 abgesaugt. Erreicht die schwimmende Haube h des Gasometers G ihren höchsten Stand, so wird mittelst Anstossens an den Hebel e das Rohr d durch die Zugstange f und den Hahn g abgeschlossen und öffnet sich beim Sinken der Haube h durch das Gewicht i wieder. Aus dem Gasometer G leitet das Rohr z Gase ab, welche zur Speisung von Heiz- und Zündflammen benötigt werden. Um auch atmosphärische Luft allein carburiren zu können, ist eine Abzweigung a^5 der Luftleitung aus dem Windkessel D angeordnet, welche direct nach dem Carburirungsbehälter F geht. Im Falle mehr Wasserstoffgas bereitet als gebraucht wird und als der Gasbehälter aufnehmen kann, wird die Gasbereitung von selbst aufgehoben, indem das Gas im Rohr B das darin stehende Wasser bis unter den Rost r drückt, wodurch die fernere Production aufhört. Das überschüssige Wasser im Behälter A findet seinen Abfluss durch ein Ueberfallrohr.

4. Feuerungsanlagen.

Bei dem Gasofen von Franz Zahn in Dresden wird die Luft in mit Scheidewänden o versehenen, mit Chamottesteinen gitterförmig ausgesetzten Wärmespeichern mit Zugumkehr erhitzt und tritt aus dem über den Wärmespeichern liegenden Verteilungscanal q durch mehrere in beliebigen Winkeln zu den Gasaustrittsöffnungen liegende Oeffnungen p in den Verbrennungsraum, während das Gas in denselben direct einströmt. Die Zu- und Ableitungscanäle für Gas und Luft liegen ihrer Länge nach unmittelbar an- und parallel zu einander, so dass sie bei dieser Anordnung auch als Erhitzungsapparate dienen (D. P. 35551).

Fig. 131.

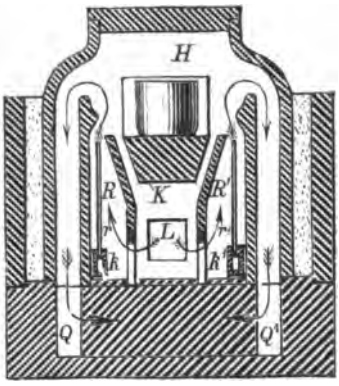


Ferner bringt Zahn bei Gasfeuerungen in den Rostbalken konische Bohrungen an, wodurch ein kräftiger Luftstrom erzeugt werden soll. Der Rostbalken selbst besteht aus zwei Teilen, wovon der dem Feuer zugekehrte aus Chamotte besteht und auswechselbar ist. Die Form des Brenners ist

konisch, und die Luft wird unter der engsten Stelle des Konus zugeführt und zwar in schräger oder waagerechter Richtung zum Gasstrom, um eine innige Mischung beider Ströme durch Pressung und Reibung im Konus zu erzielen (D. P. 35204).

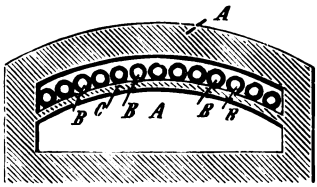
Als fernere Anwendung seiner Verbrennungstheorie[1]) hat Friedrich Siemens in Dresden einen Tiegel-Schmelz- und Glühofen mit Regenerativ-Gasheizung angegeben (D. P. 38532). Tiegel und Gut sollen also nicht durch Berührung mit der Flamme, sondern nur durch die stralende Wärme derselben erhitzt werden. So wird z. B. in dem in Fig. 132 dargestellten rechteckigen Ofen die Heizkammer *H* durch zwei Regenerativflachbrenner *R* und R^1 nur von den zwei Längsseiten durch Stralung der beiden Gasflammen geheizt. Die Verbrennungsproducte ziehen nach aussen ab und gehen niederwärts, während die Luft, von innen zugeführt, den Verbrennungsproducten entgegen, nach oben strömt, um, so vorgewärmt, mit den den Gasröhren *r r* ... entströmenden Brenngasen zu verbrennen. Das Gas wird durch Rohre in die länglichen Gaskammern *k* und k^1, auf welchen die bereits erwähnten Brennröhren *r* befestigt sind, eingeführt, während die abgekühlten Verbrennungsproducte unten durch die Sammelcanäle QQ^1 zur Esse gehen. Ueber dem Eintrittsraum *L* für die kalte Luft ist ein Klotz *K* angebracht, dessen obere Fläche zugleich die Herdfläche des Ofens bildet, auf welche die Tiegel oder andere zu erhitzende Gegenstände durch die Einsatztüren an beiden Enden der Heizkammer eingebracht werden.

Fig. 132.



Baur in Paris bringt an Oefen *A* für industrielle Zwecke in der Längsrichtung etwas unterhalb des Gewölbes Röhren *B* auf schmalen Gewölben *C* an. Durch diese werden die Heizgase, welche von den zu erwärmenden Substanzen getrennt gehalten werden sollen, geleitet, und da die Wandungen dieser Röhren so dünn wie möglich gemacht werden, geben letztere schnell und vollkommen die Wärme an die zu erhitzenden Substanzen, welche auf dem Herd aufgeschichtet werden und event. von der äusseren Luft abgeschlossen sind, ab. (D. P. 38776).

Fig. 133.



A. R. Pechiney in Salindres, hat seinen Ofen zum Erhitzen fester Stoffe ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen[2]) weiter ausgebildet.

[1]) Techn. chem. Jahrb. 8, 239. — [2]) Techn. chem. Jahrb. 7, 206.

An Stelle der früher gebrauchten zwei Regenerativfeuerungen ist jetzt ein mobiler, auf Rädern, welche auf Schienen laufen, montirter Regenerativbrenner *D* auf einer Schiebebühne *K* aufgestellt. Die Generatorgase treten durch Canal *C* in die inneren Abteilungen *o*, Luft in die äusseren Abteilungen *i* und *u* des Brenners ein. Die Rohre *d* der Gasabteilungen *o* ragen

Fig. 134.

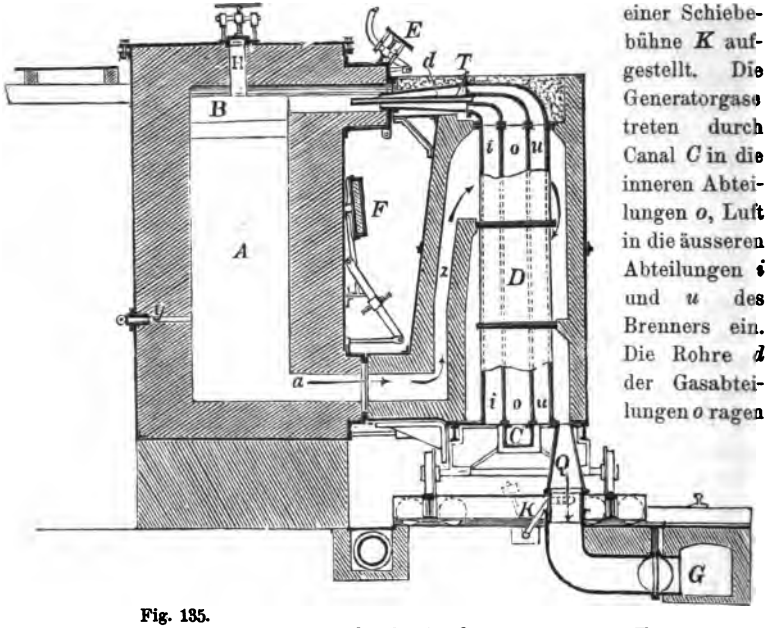
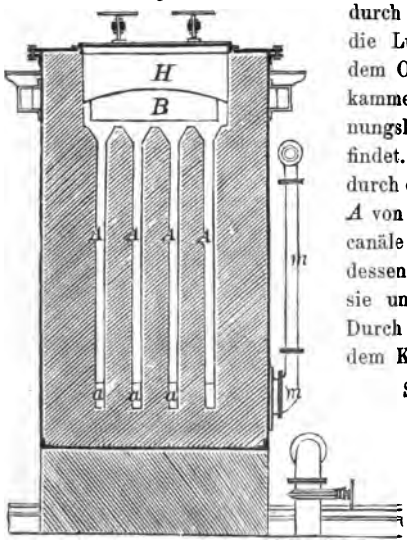


Fig. 135.

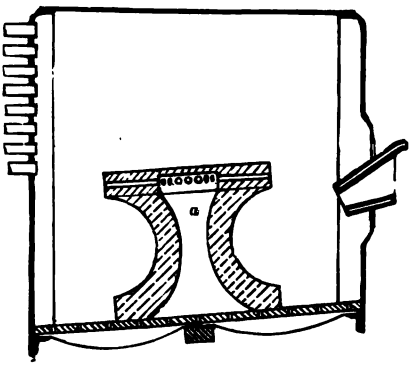


durch ein flaches Rohrstück *T*, welches die Luftcanäle *i* münden, hindurch nach dem Ofen, in dessen für sämtliche Heizkammern *A* gemeinschaftlicher Verbrennungskammer *B* die Verbrennung stattfindet. Die Verbrennungsproducte ziehen durch die einzelnen dickwandigen Kammern *A* von oben nach unten und durch Seitencanäle *a* und *z* in den Brenner *D* zurück, dessen Luft- und Gasabteilungen *i o u* sie umspülen und deren Inhalt erhitzen. Durch Rohre *Q* und *G* werden sie nach dem Kamin geführt.

Sind die Kammerwände genügend heiss, so wird der Regenerativbrenner nach Lösung des Verbindungsstückes *Q* für den Abzug der Verbrennungsgase und des Generatorgaszuleitungsrohres fortgefahren, bezw. zur

Heizung eines zweiten Ofens benutzt und die obere Zuführungsöffnung durch Herunterschlagen der Tür *E* und die Abzugscanäle *a* durch Herunterschlagen der gemeinschaftlichen Tür *F* verschlossen. Durch Oeffnung *H* wird das zu behandelnde Material (Magnesiumoxychlorid) eingefüllt. Luft tritt durch Oeffnungen der Tür *E*, während die Zersetzungsproducte aus einem durch Tür *F* und die Canäle *a* gebildeten schmalen Canal mittelst Rohres *m* abgesaugt werden. *y* sind Schaulöcher für die Kammern *A*.

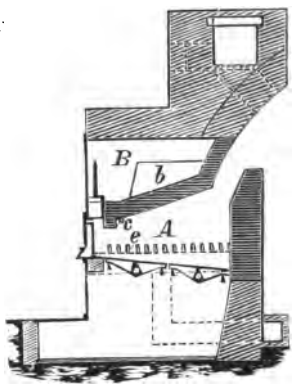
Fig. 136.



Selwyn in London hat seine Feuerungsanlage für flüssige Brennmaterialien[1]) verbessert. An Stelle der im Pat. 30269 angegebenen Graphitplatte sind Pfeiler *a* (Fig. 136) mit centralen Luf eintritts- und radialen Luftaustrittsöffnungen angeordnet oder Zersetzungskammern, in welche gekrümmte Ziegel oder Tiegel ohne Böden eingelegt werden können, gegen die der Dampfölluftstral geworfen wird. (D. P. 38921.)

Bei der Feuerungsanlage von R. Burghardt in Freiberg i. S. ist über dem Feuerraum *A* (Fig. 137) ein Trocken- und Entgasungsraum *B* für das Brennmaterial angebracht. Um die Heizwirkung des Feuerraumes *A* auf die Darrkammer *B* zu steigern und das selbstthätige Hineinsinken des entgasten Materials in den Feuerraum herbeizuführen, sind Eisenplatten *b* in Form von Zwischenwänden in der Darrkammer *B* angeordnet. Die Sohle der Darrkammer zeigt einen erheblichen Fall nach vorn, so dass die Beschickung der Kammer sich im Laufe des Entgasungsprocesses nach dem vorderen Teil der Darrkammer hinbewegt. Durch die Oeffnungen *c* fällt das entgaste Material in den Feuerraum. (D. P. 35498.)

Fig. 137.



Nach dem Zus.-Pat. 37054 ist die Sohle der mit eisernen Querwänden versehenen Darrkammer aus dachförmig zusammengestellten Eisenplatten hergestellt und sind Canäle zwischen Darrkammersohle und Vorderteil des Feuerraumes angeordnet.

Heiser in Berlin hat bei seiner rauchverzehrenden Feuerung[2]) an Stelle der Chamottezungen oder in Verbindung mit demselben Siederöhren

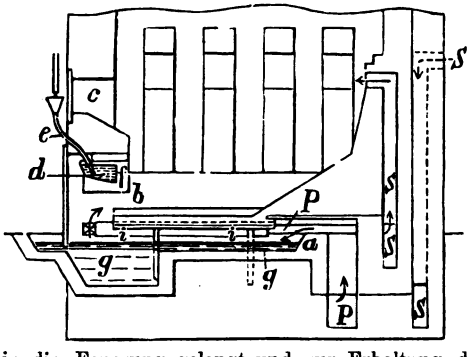
[1]) Tech.-chem. Jahrb. 7, S. 208. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 217.

oder besondere Kasten in Verbindung mit Siedern angeordnet. (D. P. 34571.)

H. Thompson in London leitet durch geeignet angeordnete Wände die Verbrennungsgase so, dass sie von hinten nach vorn unter dem Rost entlang ziehen. (D. P. 34443.)

Bei den von Max Hempel in Breslau angegebenen Herdfeuerungen ohne Rost, bei Oefen zur Gasfabrikation u. dergl., sind in Schlitzen der auf eisernen Platten ruhenden Herdsohle Röhren *i* eingelegt, welche zum Reinigen der Feuerung dienen. Ferner ist in der Vorderwand des Ofens unter der Feuertür *c* ein Wasserbehälter *d* derart eingesetzt, dass das von aussen durch Röhrchen *e* zugeführte Wasser zunächst an dieser Stelle auf den Schlitzstein *f* seine kühlende Wirkung ausübt. Infolge des beständigen Ueberlaufens des Behälters *d* werden die Kanten des Feuerschlitzes genässt und gekühlt und auf diese Weise vor Abnutzung geschützt. Ein Teil dieses herabsinkenden Wassers wird hierbei in Dampf verwandelt, welcher in die Feuerung gelangt und zur Erhaltung des Schachtmauerwerkes durch seine kühlende Wirkung dient. Das hier nicht verdampfte Wasser nimmt der unter der Herdsohle angelegte Wasserkasten *g* auf. Die weitere Verdampfung dieses Wassers erfolgt durch die Wärme, welche von der Herdsohle nach unten ausgestralt und welche dem Ofen in dem Wasserdampf wieder zugeführt wird. Mit diesem Dampf mischt sich die durch *P* strömende Primärluft und führt denselben nach der Feuerung mit, woselbst dieser und der direct eintretende Dampf in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt und letzterer durch die durch *S* eingeführte Secundärluft verbrannt wird. (D. P. 34418.)

Fig. 138.

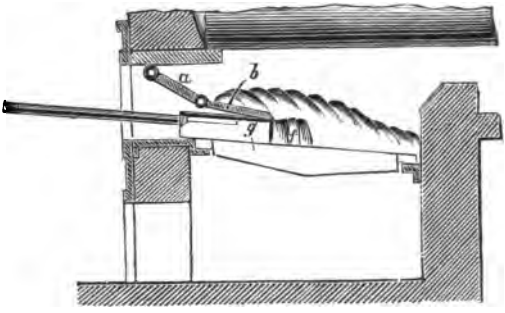


H. Rösicke in Berlin bringt eine getrennte und regulirbare Luftzuführung unter dem vorderen und eine ebensolche unter dem hinteren Teil des Rostes an. Beide können unabhängig von einander gestellt und noch mit einer dritten regulirbaren Luftzuführung oberhalb des Rostes verbunden werden. (D. P. 35444.)

Nach Friedr. Siemens wird Ofenfutter dadurch hergestellt bezw. reparirt, dass Quarz oder andere geeignete Materialien in gekörnter Form gegen die erhitzten und dadurch erweichten Ofenwände angeblasen werden. Der Sand kann durch ein Stralgebläse mittelst überhitzten Dampfes eingeblasen werden. (D. P. 35904.) Das Verfahren eignet sich besonders zur Ausbesserung von Glasöfen.

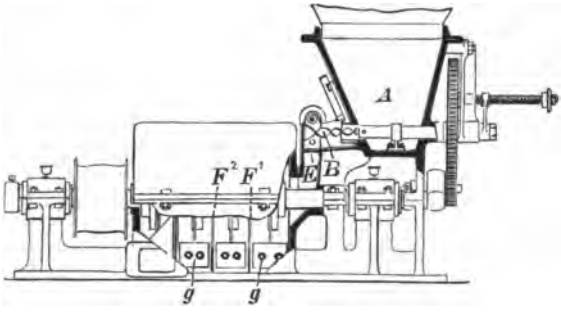
Ein von W. Holdinghausen in Siegen angegebener Apparat zum Einführen von frischem Brennmaterial unter die glühende Kohlenschicht einer Feuerung besteht aus dem drehbaren Hebel *ab* und dem kastenartigen Werkzeug *g*. Die Feuertür wird bei der Brennstoff-Einführung nicht geöffnet. (D. P. 35445.) (Hier ist das Princip der sogen. Pultfeuerung befolgt, ohne dass aber, wie bei dieser, die Verbrennung von oben nach unten erfolgt, wodurch die Roststäbe sehr abgenutzt werden. Da die Destillationsproducte der frisch eingebrachten Kohle eine glühende Kohlenschicht passiren müssen, so wird vermutlich eine vollkommene Rauchbeseitigung erzielt.)

Fig. 139.



Ein Apparat zum Zerkleinern und Zuführen von Brennmaterial für Feuerungen von Hathaway in Boston besteht aus einer cylindrischen Kammer, die durch ringförmige Teilwände F^1 F^2 F^3 von zunehmender Höhe in Abteilungen geteilt ist. In diesen zertrümmern rotirende Schaufeln *g* das Brennmaterial, welches durch einen in der letzten durch Sieb abgetrennten Abteilung rotirenden Ventilator fortgeführt wird. — Die Zuführung des zu zerkleinernden Brennmaterials wird bewirkt durch den Trichter *A*, die konische verstellbare Schraube *B* und dem Luftregulirschieber *E*. (D. P. 37238.)

Fig. 140.



Eine Vorrichtung zum Nachfüllen von Brennmaterial in den Heizraum unter Vermeidung des Eintritts äusserer Luft von Henri Maus in Brüssel besteht bei horizontaler Anordnung (Fig. 141) aus einem bodenlosen, mit dem feuerbeständigen Schieber *d* verbundenen und mit demselben gleichzeitig durch Zugstangen *e* auf Platte *a* verstellbaren Kasten *c*. Die Bethätigung der Vorrich-

Fig. 141.

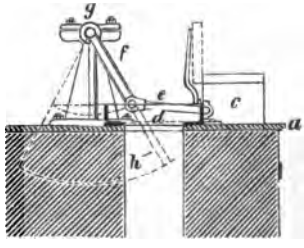
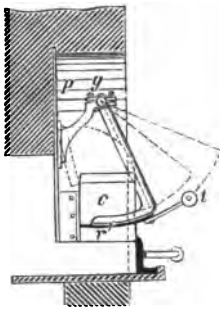


Fig. 142.



tung erfolgt durch die Kurbel *h* in Verbindung mit den Armen *f* der Welle *g*. Bei verticaler Lage besteht die Nachfüllvorrichtung aus einem festen, an die Mauerplatte *p* genieteten Kasten *c* (Fig 142) mit beweglichem, um Welle *g* schwingenden, cylindrisch gekrümmten Boden *r*, welcher nach jedesmaliger Ladung mittelst des Handgriffes *t* aus Kasten *c* herausgezogen wird und so den Brennstoff auf den Herd bringt. (D. P. 37883.)

Der Dresdener Stadtrat hat Vorschriften zur Erzielung einer möglichst rauchfreien Verbrennung bei Hausfeuerungen erlassen. (Metallarb. 1886, 375.)

Statistik.

1. Ein- und Ausfuhr im Deutschen Reich in metr. Centnern ausgedrückt.

Waarengattung	im Jahre 1886		im Jahre 1885	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Petroleum und Petroleumdestillaten mit Ausnahme der Schmieröle	4 383 637	1 948	4 821 791	1 446
„ Schmierölen, mineralischen .	226 293	6 666	307 164	8 592
„ Steinkohlen	25 602 905	86 553 601	23 759 051	89 555 181
„ Coks	2 503 072	6 401 602	1 511 239	6 338 573
„ Braunkohlen.	40 849 303	158 556	36 477 768	141 223

2. Production im Deutschen Reiche im Jahre 1885.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
a) **Steinkohlen.**				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	139	—	15 785 786	68 930 728
„ Hannover	17	—	580 499	4 025 437
„ Westfalen	132	1	20 269 798	95 731 046
„ Rheinland	84	—	16 121 697	93 252 664
Uebriges Preussen	3	—	121 224	942 127
Zusammen Königreich Preussen .	375	1	52 879 004	262 882 002
II. Bayern.				
Reg.-Bez. Oberbayern	6		333 370	2 978 000
„ Pfalz	12	—	214 651	1 771 665
„ Oberfranken	3	—	37 556	288 284
Zusammen Königreich Bayern .	21	—	585 577	5 037 949
III. Sachsen	48	—	4 150 525	29 583 222
IV. Elsass-Lothringen	2	—	590 739	4 560 190
V. Uebrige deutsche Staaten . . .	6	—	114 553	878 795
Zusammen Deutsches Reich . .	452	1	58 320 398	302 942 158
Im Jahre 1884	441	2	57 233 875	298 780 192

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
b) Braunkohlen.				
I. Preussen.				
Prov. Brandenburg	101	—	2 222 941	5 010 577
„ Posen	7	—	30 078	101 864
„ Schlesien	40	—	386 140	1 358 459
„ Sachsen	203	—	9 201 548	24 564 398
„ Hannover	4	—	4 663	13 508
„ Hessen-Nassau	38	—	207 982	880 842
„ Rheinland	28	—	333 932	441 076
Zusammen Königr. Preussen	421	—	12 387 284	32 370 724
II. Bayern	7	—	10 532	42 714
III. Sachsen	120	—	731 796	2 212 331
IV. Hessen	9	—	59 992	397 258
V. Braunschweig	6	—	380 417	1 104 317
VI. Sachsen-Altenburg	52	—	859 172	1 529 617
VII. Anhalt	13	—	893 151	2 611 583
VIII. Uebrige deutsche Staaten	5	—	32 773	109 288
Zusammen Deutsches Reich	633	—	15 355 117	40 377 832
Im Jahre 1884	639	1	14 879 945	39 578 345
c) Graphit.				
Deutsches Reich	41	—	3 359	160 512
Im Jahre 1884	36	—	1 925	91 700
d) Asphalt.				
I. Preussen.				
Prov. Hannover	4	—	19 401	115 980
II. Uebrige deutsche Staaten	5	—	26 011	140 167
Zusammen Deutsches Reich	9	—	45 412	256 147
Im Jahre 1884	9	—	41 139	231 651
e) Erdöl.				
I. Preussen.				
Prov. Hannover	8	—	2 695	343 763
II. Uebrige deutsche Staaten	5	—	3 120	126 853
Zusammen Deutsches Reich	13	—	5 815	470 616
Im Jahre 1884	12	—	6 490	551 155

3. Verzeichnis der Teerschwelereien der Provinz Sachsen in den Jahren 1884 und 1885.

		1884	1885
Anzahl der Teerschwelereien		47	49
Anzahl der Retorten	liegend	241	185
	stehend	1 252	1 309
Verbrauchte Kohle	zum Feuern hl	7 896 535	8 160 783
	zur Verschwelung hl	11 885 660	12 365 252
Producirter Teer		56 642 160	57 631 702

	1884	1885
Productionsfähigkeit bei vollem Betriebe . .	58 508 505	60 310 662
Anzahl der Arbeiter	1 103	1 175
Anlagecapital etwa	8 678 000	9 127 000

Die Mineralöl- und Paraffinfabriken in der Provinz Sachsen in den Jahren 1884 und 1885.

	1884	1885
Anzahl der Fabriken	15	15
Verarbeiteter Teer	56 375 859	58 275 165
Zur Aufarbeitung verbrauchte Kohle	2 500 400	2 634 026
Anzahl der Arbeiter	1 342	1 407
Anlagecapital etwa	6 289 000	6 259 000

(Chem. Z. **10**, 589).

XXVII. Zucker.

1. Allgemeines.

Die deutsche Zuckerindustrie und ihre Concurrenz bespricht die Chem. Z. (1886, 1301). Die unmässige Ausdehnung der Zuckerindustrie in Deutschland hat nicht nur finanzielle Maassregeln des eigenen Landes gegen die Fortdauer des bisherigen steuerlichen Zustandes hervorgerufen, sondern auch gleichzeitig die Nachbarstaaten zum besonderen Schutze ihrer Fabrikation veranlasst. Nur in Folge teils offener, teils versteckter Gewährung von hohen Exportprämien wurde es z. B. den russischen und amerikanischen Krystallzuckern möglich, im Vorjahre (1885) plötzlich massenhaft am englischen Markte zu erscheinen und hierdurch alle Berechnungen zu schanden zu machen, die an die Einschränkung des Rübenbaues etc. geknüpft worden waren. Unter dem Schutze hoher Eingangszölle und enormer Prämien nimmt die Production Frankreichs rapid zu. Die Fabriken, welche sich der neuen Rohmaterialsteuer bereits unterworfen haben, erhalten allen Zucker, der die bei Pressfabriken auf 5 Proc., bei Diffusionsfabriken auf 6 Proc. festgesetzte Ausbeuteziffer übersteigt, steuerfrei, die übrigen Fabriken geniessen in Frankreich selbst auf 8 Proc., in den Colonien auf 12 Proc. ihrer Production Steuerfreiheit, und das allgemeine Trachten ist deshalb dahin gerichtet, durch Anbau besten Rohmaterials und Anschaffung der neuesten Maschinen die Ausbeute thunlichst zu erhöhen.

Kleinere Länder wie Belgien haben die bis dahin starke deutsche Einfuhr durch hohe Schutzzölle so gut wie unmöglich gemacht. Im ganzen sieht sich so der deutsche Export immer mehr auf den Londoner Markt allein angewiesen und hat dort die Concurrenz Europas und der Colonien zu bestehen.

Mit dem System der Exportprämien und der künstlichen Züchtung einer Industrie durch dieses Mittel mehr oder weniger brechen, sehen wir nur die Vereinigten Staaten, Oesterreich und Russland.

Was die Colonien anbelangt, so sind die den französischen zustehenden Vorteile bereits erwähnt worden; Spanien sucht den seinigen durch Aufhebung oder Herabsetzung der Ausfuhrzölle aufzuhelfen. Diese Maassregel will auch Brasilien ergreifen, und Holland plant eine grossartige Hülfsaction: Der Staat soll nämlich ermächtigt werden, den Fabriken $^5/_8$ ihrer diesjährigen Erzeugung zu 9 fl. pro Pikol (=62·5 kg), also 1—1·5 fl. über jetzigem Preise, abzukaufen, ihnen schon jetzt Vorschüsse auf die nächste Ernte zu geben und die Gewährung einer Prämie von 1—1·5 fl. pro Pikol in Erwägung zu ziehen.

Aus diesem Krieg aller gegen alle zieht allein England den Vorteil. Denn da es daselbst keine Zölle und Steuern auf Zucker giebt, die eingeführte Waare also abzüglich Prämien, Rückvergütungen etc. gehandelt wird, so setzen die Summen, welche die exportirenden Staaten ihrer Industrie opfern, diese in den Stand, loco London zu möglichst niedrigem Preise zu verkaufen, d. h. die englischen Consumenten und Raffineure auf Kosten ihrer heimischen Steuerträger mit immer billigerem Zucker zu versehen. Infolge dessen hat die deutsche Rübenzucker-Industrie, noch die mächtigste der Welt, auf die Preisbildung am Weltmarkte nicht den geringsten Einfluss und ist der Spielball ausländischer Speculanten. Nur eine allgemeine Vereinigung der gesamten deutschen Industrie kann hier Abhülfe bringen.

Reform der Zuckersteuer. Von W. Herbertz. (D. Zucker-Ind. 1887, 307.)

Die Zucker-Industrie in Oesterreich. (Chem. Z. 1886, 1237.)

Beiträge zur Geschichte der Rübenzuckerfabrikation. Von v. Lippmann. (Z. Zucker-Ind. 1886, 598—636.)

2. Rübenbau und Rübenernte.

Zur Auswahl von Rübensamen. Von F. Kudelka. (D. Zucker-Ind. 1886, 1189.)

Ueber Samenrüben. Proskowetz (Böhm. Z. Zucker-Ind. 1887, 151) fand, entgegen den Angaben Leplay's, dass der Zuckergehalt von Rüben, die (im 2. Jahre) reife Samen getragen haben, beim Ernten der letzteren keineswegs verschwunden ist, sondern noch 1—2, ja selbst 4 Proc. beträgt. Das wertvollste Resultat dieser Untersuchungen ist aber die Erkenntnis, dass es behufs genauen Studiums der Vorgänge nötig ist, die Methode der Durchschnittszahlen zu verlassen und einzelne Individuen zu beobachten.

Die Keimkraft der Rübensamen wird nach Grassmann (Z. Zucker-Ind. 1886, 725) durch starke (30—35 Proc.) Feuchtigkeit in hohem Masse beeinträchtigt. Es empfiehlt sich desshalb grüudliches Austrocknen der Saat auf dem Felde und Trockenhalten derselben in den Lagerräumen.

Die Anwendung von Chilisalpeter beim Rübenbau (mit oder ohne Phosphorsäure-Düngung) wurde in letzter Zeit viel erörtert. Stammer (Z. Zucker-Ind. 1887, 103) macht darauf aufmerksam, dass die von Stutzer in seiner bekannten Preisschrift gegebenen Auseinandersetzungen über den Wert des Chilisalpeters nicht durchweg zutreffend seien, da Durchschnittszahlen aus

Einzelresultaten, bei denen beträchtliche und oft in entgegengesetzter Richtung liegende Abweichungen vorhanden sind, nicht beweiskräftig seien. — In der Versammlung des Halberstädter Vereins für Rübenzuckerfabrikanten (9. Febr. 1887, s. D. Zucker-Ind. 1887, 202) wurde darauf hingewiesen, wie die durch reine Chilidüngung sich ergebende einseitige Ernährung der Pflanze ein grosser landwirtschaftlicher Fehler sei. An der Notwendigkeit der Anwendung von Phosphorsäure beim Rübenbau könne kein Zweifel obwalten. Eine andere Frage sei die, in welcher Form dieselbe gegeben werden könnte, ob in Thomasschlacke, Präcipitaten oder Superphosphaten. E. v. Lippmann (D. Zucker-Ind. 1887, 367) macht darauf aufmerksam, dass Mischungen von Superphosphaten und Nitraten nicht zu empfehlen seien, weil in dem in Haufen oder auch in Säcken geschichteten Gemisch schon nach ganz kurzer Zeit die Säuren des Superphosphates auf das Nitrat zersetzend einwirken.

Wird der Zuckergehalt der Rüben durch Salpeterdüngung vermindert? Von P. Wagner (D. Zuckerind. 1886, 1153).

Untersuchungen über die Entwicklung der Zuckerrübe. Von Aimé Girard. (D. Zucker-Ind. 1886, 1429.)

Nach Stammer (Z. Zucker-Ind. 1887, 328) haben von Derome angestellte Versuche, bei welchen mittelst Untergrundpflug 350 mm tief gepflügt und verschiedene Düngemittel eingebracht wurden, ergeben, dass der Nutzen dieses Verfahrens ein unzweifelhafter ist.

Einfluss des Regens auf die Rübe. Von Grassmann (Z. Zucker-Ind. 1887, 247).

Girard (Sucr. ind. 1886, 177) prüfte experimentell die Richtigkeit der Leplay'schen Ansicht, dass die Blätter nicht ausschliesslich die Träger der Zuckerbildung seien, sondern dass Zucker auch durch Reduction aus organischen Stoffen, besonders Carbonaten entstehe, welche die Würzelchen aus dem Boden absorbirten. Die von Girard erhaltenen Resultate beweisen, dass diese Ansicht eine vollkommen irrige ist. Es wird vielmehr nach G. (l. c. 1886, 248) der Rohzucker ausschliesslich in den Blatträndern unter dem Einflusse des Lichtes tagesüber gebildet und Nachts grösstenteils durch die Rispen und Stiele der Blätter in die Wurzel geschafft.

Nach den Versuchen Hellriegel's (Z. Zucker-Ind. 1886. 905) ist die Zuckerrübe hinsichtlich ihres Stickstoffbedarfes[1]) allein auf den Boden angewiesen, uud dessen Stickstoffreichtum ist ihrer Entwickelung proportional, so weit er mit Hülfe der übrigen Wachstums-Factoren (Licht, Wärme, Feuchtigkeit etc.) verarbeitungsfähig ist.

Nach Grassmann (D. Zucker-Ind. 1886, 1536) zeigen Rand- und Binnenrüben desselben Feldes grosse Unterschiede. Die erstere zeigt stets üppigeren Wuchs bei geringerer Güte, da sie reichlichere Belichtung geniesst und die Saugwurzeln aus den angrenzenden freien Flächen grössere Mengen Nährstoffe herbeischaffen.

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 250.

Ueber gemeinschaftliche Zuckerrüben-Düngungsversuche in der Provinz Hannover im Jahre 1885 berichtet Müller (Journ. f. Land. 1886, 327).

Auf den hohen Gehalt der französischen Rüben an Chlorkalium und Kaliumnitrat weisst Leplay (Journ. fabr. sucre **26**, 16) hin. Auch Faucher (Sucr. ind. 1886, 489) macht auf den grossen Gehalt der Rüben an Nitraten aufmerksam, der indessen wol nur in Frankreich vorkommen dürfte und dort, wenn die Wirkungen des neuen Steuergesetzes auf die rationeller einzurichtenden Düngungsmethoden sich erst fühlbar machen, bald verschwinden wird.

In Fortsetzung seiner Versuche über die Nematoden[1]) fand Kühn (Z. Zuckerind. 1887, 130), dass die Vertilgung derselben durch Umbrechen der Krume und Unterpflügen der Fangpflanzen unzureichend ist. Auch bei den in der Stoppel des Getreides auszusäenden Fangpflanzen ist deshalb die Anwendung des wiederholten Grubberns und Eggens behufs vollständiger Zerreissung und raschen Absterbens der Wurzeln nicht zu umgehen, wozu der Kühn'sche Grubber vorzugsweise geeignet ist. — Neueren Versuchen nach lassen sich die Nematoden vertilgen, ohne dass eine Jahresnutzung verloren geht, wenn 2 Jahre hintereinander Hanf und vor und nach demselben (was dessen kurze Vegetationszeit gestattet) 1—2 Aussaaten Rübsen gebaut werden.

Die Angaben Kühn's über die Nematoden fanden eine Bestätigung in den Versuchen Hellriegel's (Z. Zuckerind. 1886, 490).

Menzel (D. Zuckerind. 1886, 1523) schildert die Entwickelung der Nematode.

Eine der Pariser Akademie der Wissenschaften vorgelegte Denkschrift von Girard über Nematoden s. D. Zuckerind. 1887, 410.

3. Reinigung der Rüben.

Ueber die neuen Systeme von Waschmaschinen s. D. Zuckerind. 1886, 1887. Habrich teilt mit, dass die Schnell- und Aufthauwäsche von Röhrig & König in mehreren Fabriken zur Einführung gelangt sei. Knauer empfiehlt die in der Zuckerfabrik Markranstädt eingeführte Rundwäsche als die vollkommenste der zur Zeit bestehenden Waschmaschinen. In dieser Rund- und Flächenwäsche würden die Rüben in keiner Weise beschädigt, und durch die sich daran anschliessende Bürstenwäsche, welche die Rüben trocken wasche, seien Ersparnisse bei der Versteuerung zu erzielen, da bei den alten vorhandenen Wäschen ein grosser Teil Wasser mit zur Versteuerung gelange.

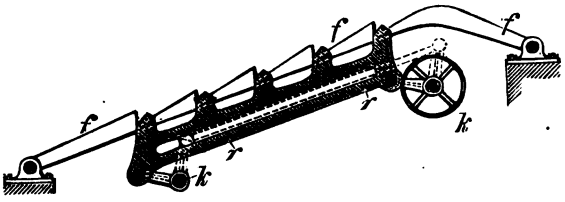
Nach Stammer (D. Zuckerind. 1887, 321) beträgt die den Rüben nach dem Waschen noch anhaftende Feuchtigkeit ca. 2 Proc. Eine Maschine von Denis Lefèvre & Co. soll das Wasser bis auf 1 Proc. entfernen.

Die Schwemm- und Transportvorrichtung für Rüben etc. von H. Tietz in Braunschweig (D. P. 35693) besteht aus horizon-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 229; **6**, S. 227; **8**, S. 251.

talen oder flach ansteigenden Rinnen, in welchen die Rüben durch Wasserstralen aus Centrifugalpumpen vorwärts- oder emporgetrieben und dabei gleichzeitig gereinigt werden. Wenn bei der Lage der Rinne eine erhebliche Steigung zu überwinden ist, so wird noch ein Transporteur eingeschaltet. Derselbe besteht aus einem treppenförmigen festen Rost *f* und einem mit Zähnen versehenen Rost *r*, welcher durch Curbeln *k* derart bewegt wird, dass die Zähne durch die Spalten des festen Rostes hindurch schlagen und hierbei die Rüben von Stufe zu Stufe heben.

Fig. 143.



Waschmaschine für Kartoffeln, Rüben u. dergleichen. (D. P. 36 850). F. W. Hering & Co. in Osterfeld bei Halle a. S.

4. Saftgewinnung.

Bei der Schnitzelmaschine von E. Franke in Lüben (D. P. 38570) sind die Messer auf einer auswechselbaren Leiste befestigt, welche mit ihren Endansätzen in einen geneigten Schlitz eingeschoben wird. Diese Einrichtung gestattet die Verwendung zweiseitig schneidender Messer und macht einen grösseren Vorrat von Messerkasten entbehrlich. Steffens (Lüben) empfiehlt diesen Messerkasten sehr.

Bei der Rübenschneidemaschine von L. Janka in Moedritz, Oesterreich (D. P. 38 654) ist die Oberfläche der Schneidscheibe zwischen je zwei Messerkasten nicht eben, sondern ansteigend oder abfallend oder gebrochen. und die Streifleisten vor den Messern steigen dem entsprechend ebenfalls an. Hierdurch sinken die Rüben, ehe sie zum Schnitt gelangen, auf den tiefsten Punkt der Scheibe nieder und werden dann im letzten Moment durch die ansteigende Bahn der Streifleisten zum Messer angehoben und gelangen dadurch voll und ganz zum Schnitt.

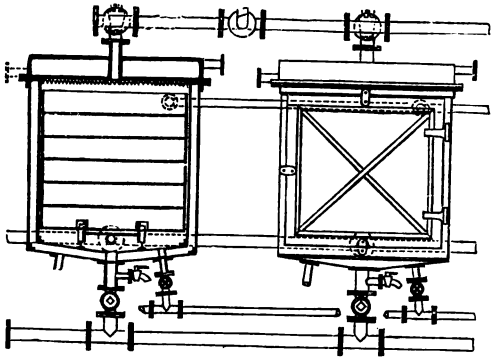
Aushöhlungen in den den Schnitzelmessern gegenüberliegenden Kanten der Vorlagen an Schnitzelmaschinen bringt Maguin in Charmes (D. P. 38186) an.

Ein Verfahren und Apparat zur Entwässerung von Rübenschnitzeln etc. durch Alkoholdampf oder Methylalkoholdampf von Konrad Trobach in Berlin (D. P. 36832 u. 38255) sei hier nur als technisches Curiosum erwähnt.

Einen Apparat zum Auslaugen von Zucker aus Rüben mittelst flüchtiger Flüssigkeiten hat C. Scheibler in Berlin angegeben (D. P. 36 194). Die Extractionsgefässe des Apparates stellen von der Seite her zu öffnende viereckige Kästen dar, welche ein auf Rädern bewegliches System von übereinander stehenden flachen Kästen aus gelochtem Blech zur schichtenweisen Lagerung der Rübenschnitzel enthalten und an den Seiten wie am Boden von einem Dampfmantel umgeben, oben aber mit einem Kühlmantel

mit Tropfspitzen bedeckt sind. Mehrere solcher Extractionsgefässe sind mit einem Colonnen-Destillirapparate und einem Sammelgefässe für die alkoholische Zuckerlösnng oberhalb der Destillirblase verbunden, und die Auslaugung erfolgt in continuirlichem Betriebe derart, dass die gebildete alkoholische Zuckerlösung den Destillirapparat durchläuft und der dabei abgetriebene Spiritusdampf ein Extractionsgefäss mit frischen Schnitzeln durchstreicht und unter Condensation an denselben sowie am Kühlmantel die Extraction des Zuckers bewirkt. Der verdichtete Spiritus tropft hierbei von den Spitzen oder Warzen des Deckels als Regen herab und durchdringt in gleicher Weise die aufeinander folgenden Siebkästen mit Schnitzeln. Aus den erschöpften Rückständen der Extraction wird der Spiritus, mit welchem sie noch getränkt sind, durch überhitzten Wasserdampf ausgetrieben und wiedergewonnen. Die Rückstände selbst enthalten die Eiweissstoffe sowie alle anderen durch Alkohol coagulirbaren Saftbestandteile der Rübe (Pectin, Arabin u. dergl.) und eine nur geringe Menge Feuchtigkeit und haben daher einen höheren Futterwert als die durch Wasser extharirten Rübenschnitzel.

Fig. 144.



Zur Aufbewahrung von Diffusions-Rückständen prüfte Müller in Hildesheim die Einmietung nach Maercker [1]) gekalkter Rübenschnitte nach dem System der süssen Ensilage von George Fry. 30—40 Ctr. frische Schnitte wurden mit $^1/_2$ Proc. in viel Wasser suspendirtem Aetzkalk gut durchgemischt und die grün gefärbte Masse in einer Klusemann'schen Presse scharf abgepresst, wodurch der Wassergehalt von 91·65 auf 77·76 Proc. fiel, die Trockensubstanz von 8·35 auf 22·24 Proc. stieg. Die Schnitte wurden hierauf zum Teil in eine gut verpichte, starke Tonne gestampft, mit 50 kg pro Quadratfuss beschwert und 5 Monate in der Fabrik stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten dieselben nur 2 Proc. ihres Gewichtes verloren, waren von angenehm säuerlichem Geruch und wurden vom Vieh gern gefressen. Ein anderer Teil Kalkschnitzel, welcher in eine Erdgrube fest eingetreten, mit Lehmschlag und 2 Fuss Erde bedeckt 5 Monate stehen gelassen wurde, hatte 10 Proc. an Gewicht verloren. (N. Z. Rübenz. 1886, 245). Die Chem.-Z. schätzt bei Besprechung dieser Versuche den durch das Schwinden der Rübenschnitzel beim gewöhnlichen Aufbewahren in Erdgruben oder gemauerten Mieten entstehenden Gewichtsverlust auf 50 Proc.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 232.

Fütterungsversuche mit Schnitzeln an Milchkühen haben Stutzer und Werner angestellt (Z. Zuckerind. 1886, 744; Zeitschr. d. landw. Ver. f. Rheinpr. No. 21), wobei sich gute und nicht zu wässerige Rübenschnitzel als dem Rübenfutter gleichwertig erwiesen.

5. Saftreinigung (Scheidung und Saturation).

Ueber das Slibowitzer Verfahren der Behandlung der Säfte mit saurer schwefligsaurer Thonerde[2]) teilt J. Suchomel seine Erfahrungen mit. (D. Zuckerind. 1886, 1813 u. 1845.) Die gesamte Saftreinigung besteht in Slibowitz in vier Saturationen, wovon die ersten beiden als reine Kalk-Kohlensäuresaturationen, die beiden letzten aber als unter gleichzeitigem Zusatze des Thonerde-Präparates erfolgende, daher gemischte Saturationen zu betrachten sind.

I. Saturation. Bei einem Zusatz von $2^1/_2$—3 Proc. Kalk wird auf etwa 0·1 Proc. Alkalität mit Kohlensäure saturirt. Erwärmt wird auf 75° R.

II. Saturation. Unter Zusatz von etwa $^1/_4$ Proc. Kalk wird auf 0·04 Proc. Alkalität saturirt.

III. Saturation. Bei dieser kommt gar kein Kalk in Verwendung, hingegen wird dem Safte 1 Liter Präparat auf je 30 hl Saft bei gleichzeitigem und vorsichtigem Einleiten von Kohlensäure zugesetzt. Saturirt wird auf etwa 0·02 Proc. Alkalität.

IV. Saturation oder Dicksaft-Saturation. Nach dem Verlassen der III. Saturation wird der Saft auf 20—24° B. eingedickt, zeigt dann eine Alkalität von 0·08 bis 0·10 Proc., und erhält auf je 20 hl und je nach seiner Concentration 4 bis 5 Liter Präparat, dann 1 Liter Kalkmilch unter gleichzeitigem aber vorsichtigem Einströmen von Kohlensäure. Saturirt wird der Dicksaft auf 0·03 bis 0·04 Proc. Alkalität, zeigt dann eine Alkalität von 0·08 bis 0·10 Proc.

Nach der III. und IV. Saturation wird der Saft gründlich aufgekocht. Mit der IV. Saturation ist die ganze Reinigungsprocedur beendet und es wird dann der Dicksaft, nachdem er die Filterpressen passirt, weiter eingedickt und im Vacuum auf Kornfüllmaasse verkocht. Ausser Filterpressen kommen dort gar keine anderen Filtrirvorrichtungen oder Filtrirmittel in Verwendung.

An der günstigen Wirkung des Präparates und zwar sowohl bezüglich der entfärbenden als auch der klärenden Kraft (Verleihung von Glanz) ist neben der schwefligen Säure auch die Thonerde beteiligt, welche im status nascendi zur Thätigkeit gelangt. Bei 5 l Präparatzusatz auf 20 hl Dicksaft mit rund 1000 kg Trockensubstanz gelangen allerdings nur ca. 170 g gelöste Thonerde in den Saft, das ist nicht mehr als 0·017 Proc. bezogen auf die Trockensubstanz des Saftes, und etwa ebenso viel Thonerde erhält der Dünnsaft bezogen auf seine Trockensubstanz. Bei den bekannten

[2]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 222; 8, S. 256; D. P. 36851.

Eigenschaften des Thonerdehydrates im status nascendi genügt aber selbst diese geringe Menge, um die besprochene günstige Wirkung auf den Saft auszuüben.

Dass unter solchen Umständen dem Slibowitzer Präparat vor dem sauren schwefligsauren Kalk[1]) und vor der gasförmigen schwefligen Säure[2]) selbst der Vorzug gebührt, ist einleuchtend.

Ueber dasselbe Reinigungsverfahren mit saurer schwefligsaurer Thonerde bezw. hydroschwefligsaurer Thonerde berichtet Civil-Ingenieur Hugo Franken. (D. Zuskerind. 1886, 1072 und 1886.)

Die Vorzüge des Verfahrens mit schwefliger Säure werden von Lippmann betont. Jetzt dürfte wohl Niemand mehr bestreiten, dass Zucker, die mit schwefliger Säure gearbeitet wurden, und zwar unter der nötigen Vorsicht, dass jede einzelne Pfanne titrirt und auf einer bestimmten Alkalität gehalten wird, mit anderem Zucker gleichwertig und ihnen in Bezug auf den Aschengehalt häufig sogar überlegen sind.

Die Scheidung mit Magnesia[3]) scheint eine Zukunft zwar zu haben, erfordert aber eine ausserordentlich sorgfältige Behandlung. Auch sind billigere Bezugsquellen und Methoden, die Magnesia wieder völlig auszuscheiden, aufzusuchen. (D. Zuckerind. 1887, 520)

Die Versuche mit der Braunkohlen-Reinigung[4]) gereichen dieser Methode nicht zur Empfehlung.

Die Versuche Herzfeld's (D. Zuckerind. 1886, 1071) ergaben ein Maximum der Wirksamkeit bei 25 g Braunkohle auf 100 g Lösung oder 10 g Zucker. Er fand bei den verschiedenen Braunkohlensorten ein ganz verschiedenes Entfärbungsvermögen, ohne dass er in der chemischen Zusammensetzung derselben oder ihrer Aschenbestandteile den Grund hierfür entdeckt hätte. Die paraffinreichen Braunkohlen wirken am wenigsten entfärbend. Auch die beste Braunkohle bleibt immer weit hinter der Knochenkohle zurück, im günstigsten Falle entfernt sie 52 Proc. des Farbstoffes, während eine normale Knochenkohle 71 Proc. entfernt.

In Bezug auf die Eigenschaft der Braunkohle, Zuckerkalk zu zersetzen und demselben Kalk zu entziehen, nach welcher früher Bodenbender die Güte der Braunkohle bestimmt hat, fand Herzfeld, dass die beste Braunkohle von 100 Tln. Kalk in Form von Zuckerkalk 65 Tle. aufzunehmen vermag, also in dieser Beziehung die Knochenkohle noch übertrifft; aber die mit Braunkohle behandelten Zuckerkalklösungen erhalten immer eine schwarze Färbung, wenn sie vorher auch ganz farblos waren. Es bleiben also immer Bestandteile der Braunkohle in der Lösung zurück und darum kann sie unmöglich zur Entfärbung von alkalischen Salzen und Säften angewendet werden. Die beste Braunkohlensorte für die Entfärbung ist die aus Gröbzig stammende, die nächstbeste die aus Förderstedt und die drittbeste die Stassfurter, worauf die böhmischen Braunkohlen kommen. — Erwähnt sei noch,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 219; 8, S. 257. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 219; 8, S. 257. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 255. — [4]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 223.

dass die Braunkohle dem Ausscheidungszucker in den Nachproducten einen angenehmen Geschmack geben soll.

Englert und Becker empfehlen die Reinigung von Zuckersäften mittelst schwefligsauren Eisenoxyduls (D. P. 34008). Die in üblicher Weise saturirten Zuckersäfte von 0·03 bis 0·04 Alkalität werden zum Kochen erhitzt und mit so viel schwefligsaurem Eisenoxydul oder schwefligsaurer Thonerde versetzt (am zweckmässigsten mit einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von schwefligsaurer Thonerde), bis die Alkalität der Säfte auf ca. 0 01 sinkt. Ist dies geschehen, so setzt man das Kochen einige Minuten lang fort und trennt den entstandenen Niederschlag durch gute Filtration in möglichst heissem Zustande in Filterpressen von den Säften. Der sich bildende schwefligsaure Kalk und das Thonerdehydrat bewirken eine vollkommene Reinigung und einen leicht zu filtrirenden Niederschlag. Die Filtration über Knochenkohle wird dadurch überflüssig.

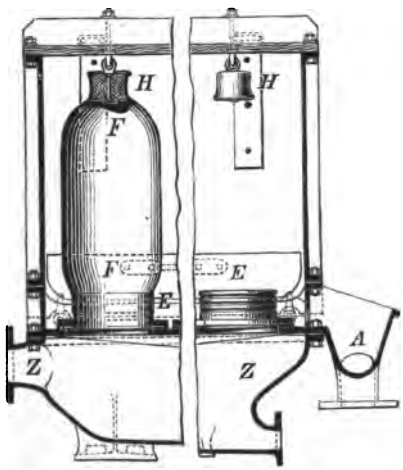
Ein Verfahren zur Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure hat E. Heffter in Altjauer (D. P. 39279) angegeben.

Systematische Saturation der Zuckersäfte empfiehlt J. O. Smolenski. (Chem. J. 1887, 125 aus Japiski Kijewsk. otd. 1887, 77.) Die gegenwärtig übliche Methode des Saturirens von Zuckersäften ist keineswegs rationell, worauf Stammer schon im Jahre 1876 hingewiesen hat. Verf. verwendet die abziehenden Gase mit Erfolg noch einmal zum Vorsaturiren der Säfte.

6. Filtration und Filterpressen.

Beutelfilter für Zuckersäfte von L. Walkhoff in Kalinofka, Süd-Russland. (D. P. 37001.) In einem kastenartigen mit einer unteren Zufuhrrinne *Z* versehenen Gefässe ist eine grössere Anzahl weiter Filtrir-Beutel oder Schläuche *F* angeordnet, und zwar sind dieselben oben am Holzpfropfen *H* gebunden und unten durch ein Klemmband um ringförmige kurze Stutzen oder Einsätze *E* geschnürt. Der Zuckersaft tritt durch die Stutzen in die Beutel, indem sich zugleich ein Teil des Schlammes absetzt, filtrirt von innen nach aussen und fliesst durch die Abflussrinne *A* ab. Beim Schliessen des Zuflusses fallen die Beutel zusammen und lassen den an ihnen abgesetzten Filtrirrückstand fallen, so dass sie sofort wieder betriebsfähig sind.

Fig. 145.

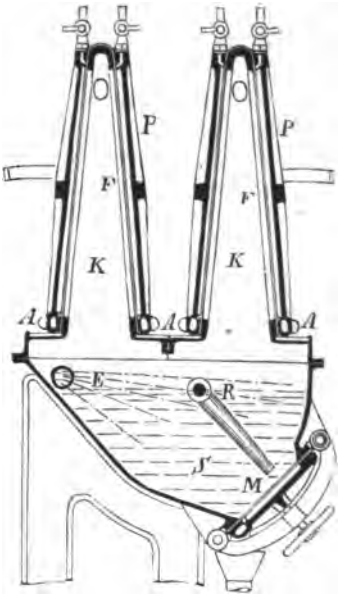


Rasche Arbeit, bequeme Handhabung und Reinigung nebst lang an-

dauernder Wirkung sind die Vorzüge dieser schnell bekannt gewordenen Filter. Ueber dieselben berichtet auch Dingl. **268**, 188.

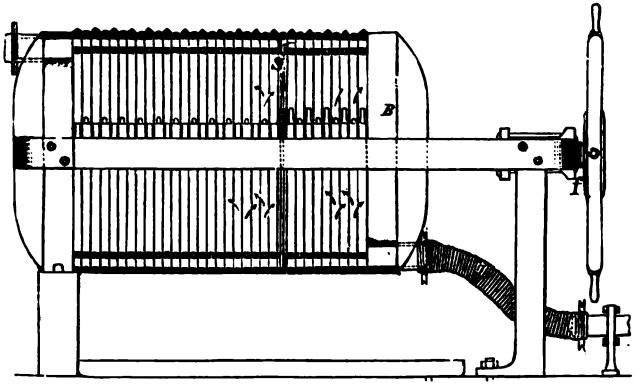
Das Filter von E. de Buck (Sucr. indig. 1886, 594) besitzt als Filtrirmaterial Filzpfropfen, welche kegelförmig gestaltet sind und in eine gelochte Platte so gesetzt werden, dass der Flüssigkeitsdruck dieselben festhält. Der eintretende Saft wird durch eine Dampfkammer heiss erhalten. Das Buck'sche Filter erfordert einen Flüssigkeitsdruck von $3^1/_2$—5 m Höhe. Eine Reinigung der Filzpfropfen ist alle 2—3 Monate nötig und ein Apparat soll für täglich 500 hl Saft ausreichen. (Dingl. **268**, 189.)

Fig. 146.



Ein Filtrir-Apparat für saturirte Zuckersäfte von H. Kraensel in Breslau (D. P. 36745) besteht aus einer oder mehreren keilförmigen Filterkammern *K* mit je zwei durch übergelegtes Tuch und dazu gehörige Filterplatten *P* gebildeten Filterflächen *F*, Abflusscanälen *A* und dem Schlammsammler *S*, dessen Mannloch *M* ebenfalls noch mit einer Filterplatte bedeckt ist. Zum Auswaschen des Schlammes, welcher sich bei der Filtration des Zuckersaftes von innen nach aussen in dem Schlammsammler absetzt, dient ein Heisswasser-Einspritzrohr *E* und ein drehbares Rührwerk *R* zum Aufrühren des Schlammes.

Fig. 147.

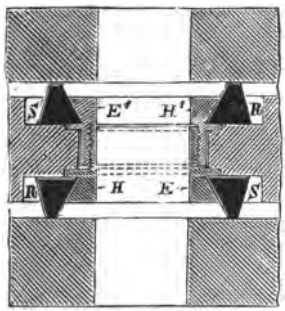


Die von Puvrez in St. Quentin angegebenen zur Filtrirung der Säfte dienenden Filterpressen, Fig. 147, sind aus einer Anzahl von durch

Scheidewände *S* in getrennte Abteilungen geteilten leeren Rahmen und filtrirenden Platten zusammengesetzt. Die Filterplatten besitzen Filterflächen von in jeder folgenden Abteilung zunehmender Feinheit, so dass in der Richtung nach vorn fortschreitend immer vollkommenere Filtrirungen stattfinden, ohne dass die filtrirende Flüssigkeit mit der äusseren Luft in Berührung tritt. Das bewegliche Kopfstück *B* ist mit einem aus Kautschuk oder anderem geeigneten Stoffe hergestellten biegsamen Rohre *j* zur Einführung der Flüssigkeit verbunden, so dass das Kopfstück bewegt werden kann, ohne seine Verbindung mit der Flüssigkeitszuführung zu unterbrechen. Das Aufeinanderlegen der Filterplatten wird durch Bolzen mit zwei Gewinden und auf dieselben aufgeschraubte Muttern verhindert. (D. P. 35235.)

Das Charakteristische der Rahmen-Filterpressen von J. Cizek ist nach Prakt. Masch.-Constr. (1886, 474) ein gründlicher Verschluss der Canäle mittelst sehr haltbarer Kautschukdichtungen, sowie ein selbstthätiger Verschluss am Entluftungscanale. Nach dem D. P. 35160 werden die Canäle in der Weise abgedichtet, dass durch Auskleidung des Loches mit einer Holländerverschraubung *HH*^{1} um das Loch herum eine Nut *S* entsteht, welche zur Aufnahme eines Kautschukringes *R* dient. Letzterer wird durch den kegelförmigen Vorderteil *E* bezw. *E*^{1} der Holländerverschraubung in der Platte festgehalten.

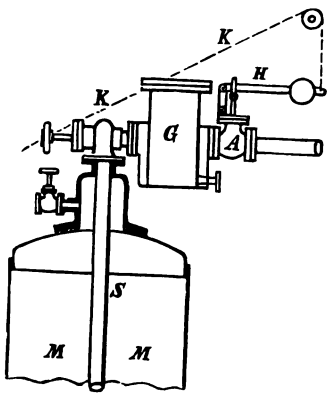
Fig. 148.



Ueber Filterpressen. Von Paul Ehrhardt, Merseburg. (D. Zucker-Ind. 1886, 1150.)

An den selbstthätigen Abstellapparaten zwischen Montejus und Filterpressen (D. P. 37350) von H. Kröger in Elbing fliesst die durch das Steigrohr *S* aus dem Montejus *M* austretende Flüssigkeit durch ein Gefäss *G* mit einem Schwimmer, welcher auf eine durch eine Stopfbüchse drehbar eingeführte Welle wirkt und durch Vermittelung derselben mittelst eines Rollenhebels den am Abflussventile *A* angebrachten Gewichtshebel *H* hebt, so dass das Abflussventil selbst geöffnet ist. Sobald aber das Montejus und darauf auch das Gefäss *G* leer gedrückt wird, sinkt der Schwimmer und schliesst das Abflussventil, so dass der jetzt im Montejus befindliche Dampf nicht in die Saftleitung zu den Filterpressen eindringen kann. Nach wieder erfolgter Füllung des

Fig. 149.



Montejus öffnet man das Abflussventil zuerst durch Emporziehen des Gewichtshebels *H* mittelst der Kette *K*.

Nach Fr. Napravil und Fr. Herles in Swolenowes, Böhmen, werden die Filtertücher, welche Kalk und Kalksaccharat enthalten, durch Waschen in heisser Zuckerlösung vollkommen von diesen Stoffen befreit, ohne stark angegriffen zu werden, während beim bisherigen Waschen mit Wasser und Säuren die Tücher litten und das an ihnen haftende Saccharat verloren ging. Besonders Melasseentzuckerungsfabriken sollen hierdurch Ersparnisse erzielen können. (D. P. 35908.)

Die Beschaffenheit der Filterpressen-Schlammabflüsse bespricht J. Suchomel. (D. Zuckerind. 1886, 1109.)

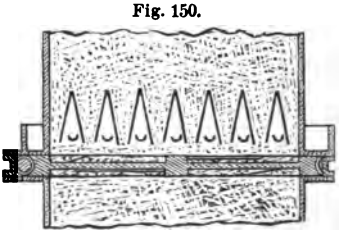
7. Knochenkohle.

Die „Zuckererzeugung ohne Spodium" gewinnt auch in Oesterreich mehr und mehr Eingang.

Auf der Saazer Versammlung der Böhmischen Zuckerfabrikanten wurde darauf hingewiesen, dass die Scheidung mit Kalk allein und die Abscheidung des hierbei entstehenden Schlammes vor der Saturation (an Stelle der jetzt üblichen Scheidesaturation) sehr empfehlenswert ist, nachdem es gelungen ist, den schleimigen und schmierigen Niederschlag leichter filtrirbar zu machen. Dies geschieht, indem man den Rohsaft mit $^1/_2$ Proc. Kalk unter Zusatz einer kleinen Menge gemahlenen und gewaschenen Cokesstaubes (Preis 10 Kreuzer pro 100 kg) scheidet, und erst in den nun filtrirten Saft den Rest des Kalkes einbringt; der Schlamm wird hierdurch fest, porös und lässt sich ohne Schwierigkeit abfiltriren und aussüssen. (Z. Zuckerind. in Böhmen 1887, 305.)

Eine von Matthiessen in Irvington, New-York und Quimby in Orange, New-Jersey angegebene Neuerung bezieht sich auf solche Knochenkohlefilter, bei denen der Zuckersaft in aufsteigender Richtung filtrirt wird (siehe unten), und bezweckt, dass der Saft die Kohle sowohl am Umfange als auch in der Mitte gleichmässig durchströmt und ebenso gleichmässig abfliesst. Zu diesem Zwecke ist die Kohlenschicht oben in Höhe der ringförmigen Ablaufrinne von einer grösseren Anzahl paralleler Ablaufrinnen oder Trögen durchsetzt, welche zum Zurückhalten der Kohle mit spitz dachförmigen Schutzdächern überdeckt sind. (D. P. 36849.)

Fig. 150.

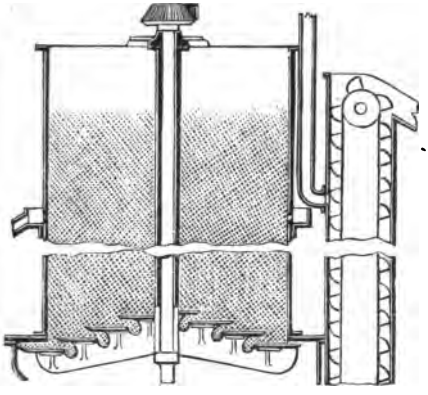


Eine Auswerfvorrichtung für Knochenkohlefilter beschreibt Quimby im D. P. 36840.

Eine Vorrichtung von Rob. Howes in East Orange, New-Jersey, mittelst welcher die untere ausgenutzte Kohleschicht beständig entfernt wird (vgl.

die vorstehenden Patente von Matthiessen und Quimby), besteht aus einer in Form einer konischen Spirale gewundenen horizontalen Messerschneide, Fig. 151, welche auf den Armen eines Tragrahmens befestigt ist und mit diesem langsam rotirt. Die Kohle fällt zwischen den Windungen der Spirale schräg nach innen hindurch. (D. P. 36923.)

Fig. 151.



Eine Vorrichtung zu demselben Zwecke beschreibt Franz Matthiessen in Irvington, New-York, in den D. P. 37186 und 37187; eine dgl. aus drehbaren Roststäben bestehende Vorrichtung Edw. Quimby in Orange im D. P. 37608.

Bei dem von Franz Matthiessen in Irvington angegebenen Filtrirapparat durchfliessen die Zuckerlösungen in aufsteigender Richtung eine Knochenkohlesäule, von deren Grundfläche der mit Verunreinigungen beladene ausgenutzte Teil der Knochenkohle durch eine Abschabe- oder Auswerf-Vorrichtung fortwährend entfernt wird. Letztere besteht aus einer rotirenden mit radialen Schlitzen S versehenen Scheibe, Fig. 153, welche mittelst der hervorragenden, als Schneiden wirkenden Kanten einer der beiden Seiten des Schlitzes von der Grundfläche der Knochenkohlesäule einen schraubenförmig gewundenen Span von gleichmässiger Dicke abschneidet. Der Antrieb der Scheibe erfolgt durch eine Schnecke S^2, welche in eine Verzahnung am Umfang der Scheibe eingreift. Die abgeschabte Knochenkohle wird durch einen Transporteur T auf eine über dem Niveau des Saftes liegende Höhe befördert. Der Saft fliesst durch mehrere Reihen kleiner Oeffnungen O in eine ringförmige das Filter umgehende Rinne R ab. (D. P. 36839.)

Fig. 152.

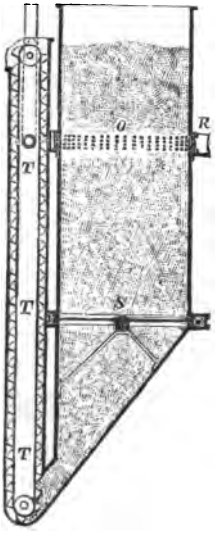
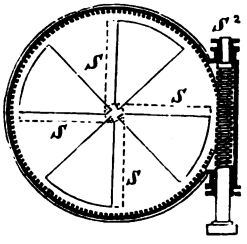


Fig. 153.



In den D. P. 36335, 36427 und 36959 sind von M. noch ferner Neuerungen an continuirlich wirkenden Knochenkohlefiltern angegeben.

8. Verdampfapparate.

Ueber Rillieux's Verdampfverfahren[1]) teilt Kasalovsky die Resultate seiner Untersuchungen in der Zuckerfabrik Ouval mit (Z. Zuckerind. in Böhmen 1886, 323). Erwähnt sei hiervon Folgendes: Der Dampfverbrauch der ganzen Fabrik betrug pro 100 kg Rüben 85·01 kg Dampf, nämlich 71·99 kg für den Verdampfapparat nebst Anwärmung, 9·30 kg für das Vacuum, 2·02 kg für die Dampfmaschinen und 1·70 kg für die Ausstralung. Der Kohlenverbrauch betrug 13·9 Proc. Kladnoer Kleinkohle; die Wasserverdampfung im Kesselhause war 5·899 kg und die Kesselanlage arbeitete mit 72·7 Proc. Nutzeffect. Unter gleichen Verhältnissen würde pro 100 kg. Rübe an kg Dampf benötigt haben: 1. ein gewöhnlicher Zweikörper 141·28, 2. ein ebensolcher Dreikörper 111·58, 3. ein ebensolcher Vierkörper 96·66, 4. ein Rillieux'scher Dreikörper mit Anwärmung aus dem I. und II. resp. nur aus dem II. Körper 92·52, resp. 81·42, 5. ein ebensolcher Vierkörper 82·63, resp. 71·89. Der letzte Fall ist also der günstigste, doch ist wegen des geringeren Temperaturgefälles die Heizfläche des Vacuums dann entsprechend zu vergrössern.

Die Chem.-Z. (1887, 134) bemerkt zu diesen Versuchen. Es ist im Auge zu behalten, dass das System Rillieux in den ersten Körper Dampf von 117° einführt, demnach die Dampfmaschinen entsprechend eingerichtet sein müssen, um unter solchem Gegendrucke ökonomisch zu arbeiten; wo dies nicht der Fall ist, ist entweder eine Umänderung der Maschinen nötig, oder man muss darauf verzichten, die Vorteile des Verfahrens in vollem Maasse auszunutzen.

Ueber die Verdampfungsfrage sowie über Verbesserungen in der Construction liegender Verdampfkörper referirt E. Rassmus, Magdeburg. (D. Zuckerind. 1887, 458.) (D. 1886, 1887.)

Um das Schäumen des Zuckersaftes zu vermindern, bringt S. Pick in Dresden unter der Oberfläche desselben im Verdampfapparate feinmaschige Siebe an, welche die aufschäumende Flüssigkeit verteilen und beruhigen sollen. (D. P. 38259.)

Die Actiengesellschaft Metallwerke vorm. J. Anders in Neustadt-Magdeburg ordnet unterhalb oder oberhalb des bekannten centralen sehr weiten Siede- oder Circulationsrohres in Verdampfapparaten mit verticalen Siederohren eine Centrifugalpumpe mit Schaufel- oder Flügelrädern an oder statt dessen eine Transportschnecke innerhalb des Circulationsrohres. Die hierdurch erzeugte Bewegung treibt den Zuckersaft mit grosser Geschwindigkeit in dem Circulationsrohre hinab und in den peripherischen Siederohren empor und beschleunigt durch diese starke Saftcirculation die Verdampfung. (D. P. 36595.)

Um die Füllmasse, welche bisher nur in Vacuumapparaten mit einliegender Dampfschlange mittelst Dampfes von 3 bis 4 Atmosphären ver-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 176; 7, S. 280; 8, S. 261.

kocht wurde, auch in den üblichen stehenden Verdampfapparaten mit Retourdampf fertig kochen zu können, bringt J. Nowak in Roswadze das Einsaugventil oder wenigstens dessen verlängerte Mündung direct in den Ablassstutzen, damit die eingezogene Kochkläre die concentrirte Masse emporhebt, und letztere sich daher nicht innerhalb der Röhren oder auch im Auslassstutzen selbst festsetzen kann. Ein Doppelboden hält die Masse während des Kochens auf dem Boden stets in Lösung. (D. P. 37199.)

Um das Fertigkochen der Füllmasse zu ermöglichen, ist ferner nach Zusatz-Pat. No. 38022 sowol unterhalb als oberhalb des Röhrenheizkörpers ein Einsaugventil angeordnet, durch welches gleichzeitig Dicksaft nachgezogen wird, um dieselbe Consistenz der Füllmasse im ganzen Apparate zu erhalten und ein Erstarren der Füllmasse im Ablassstutzen zu verhindern.

Ueber den Dampfverbrauch und die Einrichtung der Verdampfstationen in den Zuckerfabriken lassen sich aus H. Kröger (D. Zuckerind. 1887, 178 und 441), J. H. Wilhelms (D. Zuckerind. 1887, 242) und H. Polaczek (D. Zuckerind. 1887, 505.)

Einen Verdampfapparat für Zuckerfabriken liess sich S. T. Eskew, Sugar Valley patentiren. (Ver. St. P. 362068.)

Ueber Corrosionen von Zuckerfabriks-Dampfkesseln bei Verwendung des Condens- und Brüdenwassers zur Speisung schreiben Claassen (D. Zuckerind. 1886, No. 10) und Mladek (N. Z. Rübenz. 1887, 9 u. Z. d. Verb. d. Dampfkessel-Ueberw.-Ver. 1886, 139). Mladek bestätigt die Erfahrungen Claassen's, denen zufolge weder Ammoniak, noch aus Nitraten entstandenes Stickoxydul, sondern aus dem Zucker entstandene saure Zersetzungsproducte die oft äusserst rasch um sich greifenden Corrosionen verursachen sollen. Nach Stammer (Dingl. **263**, 189) sind diese Corrosionen teils dem Gehalte der Brüdenwässer an Ammoniak, hauptsächlich aber wol dem Gehalte derselben an Fettsäuren zuzuschreiben. Das von Claassen erwähnte braune Pulver, welches dieser aus sauren Zersetzungsproducten des Zuckers bestehend vermutet, ist nach Stammer nichts anderes als fettsaures Eisenoxyd gewesen. Gegen die absprechende Kritik seiner Arbeit durch Stammer verwahrt sich Claassen. (D. Zuckerind. 1887, 433.)

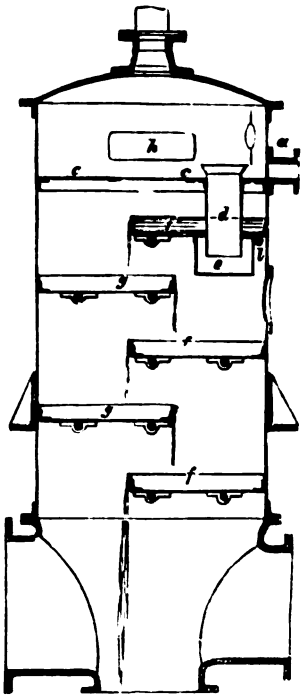
Neuerung an den Apparaten zum Condensiren der Brüden. (D. P. 38401. Woldemar Greiner in Berlin.)

Der Gegenstrom-Condensator von Gebr. Forstreuter in Oschersleben (Fig. 154), welcher vor der Luftpumpe eingeschaltet wird, besitzt im Innern einen durchlöcherten Zwischenboden *c* mit Ueberlaufrohr *d* und Wassersack *e* und eine Reihe von abwechselnd links und rechts angeordneten zweiteiligen Wasserbecken *f g*. Das durch Rohr *a* eintretende Wasser, mit welchem der Dampf in möglichst vielseitige Berührung zu bringen ist, bildet zuerst eine Schicht auf dem Siebboden und ergiesst sich dann von Stufe zu Stufe auf die einzelnen Wasserbecken, wobei die herabfallenden Wasserschichten den Dampf durchdringen. Da sämtliche Zwischenböden mehrteilig sind,

können sie zur Reinigung vom Wasserstein und Schlamm leicht durch die unteren Stutzen und Handloch *h* herausgenommen werden. (D. P. 38755.)

Ueber die Resultate der Gegenstrom-Condensation berichtet E. v. Lippmann. (D. Zuckerind. 1886, 1259).

Fig. 154.



9. Die Melasse und die Zuckergewinnung aus derselben.

a) Allgemeines.

Ueber Krystallisationshemmungen und Melassebildung schreibt P. Degener in D. Zuckerind. 1886, 1741. Es ist bekannt, dass die Melasse mehr Zucker gelöst enthält, als dem Lösungsvermögen des vorhandenen Wassers entspricht. Indessen kann man dies doch nicht als übersättigte Lösung bezeichnen, weil die Einflüsse, welche die plötzliche Krystallisation derartiger Lösungen zu bewirken pflegen, auf die Melasse ohne jede Wirkung sind. Vielmehr liegt die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung zum Teil in der Bildung von Doppelsalzen, welche die hierbei gewissermaassen die Rolle einer Base spielenden organischsauren Kalisalze mit dem die Rolle einer schwachen Säure spielenden Rohrzucker unter beträchtlicher Erhöhung der Löslichkeit der neugebildeten, neutralreagirenden Verbindungen eingehen. Diese Doppelsalze sind aufzufassen als Verbindungen von Zuckerkali mit saurem pflanzensaurem Kali. Freies Zuckerkali kommt demnach in der Melasse nicht vor. Die organisch-sauren Kalisalze sind also „positive Melassebilder". Diese Doppelsalzbildungen erklären aber allein das Nichtkrystallisiren des Melassezuckers noch nicht genügend, da die erhöhte Löslichkeit noch keine gänzliche Verhinderung der Krystallisation zur Folge haben wird. Es kommen vielmehr noch verschiedene, rein physikalische und mechanische Ursachen hinzu. Zunächst ist hier die Viscosität concentrirter Zuckerlösungen ins Auge zu fassen. Diese Zähflüssigkeit ist nach D. dadurch bedingt, dass eine grössere Gruppe von Zuckermolecülen zu einem selbständigen Complexe sich zusammenlagert, welcher (wahrscheinlich unter Hydratbildung) Wasser aus der concentrirten Flüssigkeit mit grosser Zähigkeit festhält. Beide Erscheinungen haben eine grössere Unbeweglichkeit der concentrirten Lösung zur Folge.

Durch Erwärmen einer zähflüssigen Zuckerlösung wird die Bildung von Hydrat und von selbständigen Molecül-Complexen aufgehoben, d. h. die

Zähflüssigkeit beseitigt. Ebenso zeigen concentrirte alkoholische Lösungen von Zucker keine Zähflüssigkeit, weil eben beide Bedingungen ihrer Existenz fehlen.

Da nun aber die Melasse auch durch Erwärmen noch nicht krystallisationsfähig wird, so muss ausserdem noch ein anderes krystallisationshemmendes Moment vorhanden sein. Es ist dies die Gegenwart gewisser anorganischer Salze, wie namentlich schwefelsaures und salpetersaures Kalium und Chlorkalium, welche durch ihre „Zwischenlagerung" die Krystallisation des Melassezuckers hindern, indem sie den an und für sich zur Krystallbildung neigenden Zuckermolecülen durch ihre Gegenwart ein rein mechanisches Hindernis entgegensetzen. Dubrunfaut war bekanntlich der erste, welcher nachwies, dass man durch Entfernen dieser Salze aus der erwärmten Melasse durch Osmose den Melassezucker zu erneuter Krystallisation bringen könne.

Zur Gewinnung der stickstoffhaltigen Bestandteile der Melasse wird in der Chem. Z. (1887, 346) bemerkt, dass die trockene Destillation der Schlempe, Elutionslauge oder Osmosewässer seit den ersten, im Jahre 1878 in die Oeffentlichkeit gelangten Mitteilungen über das Verfahren von Vincent[1]) bei Tilloy, Delaune u. Co. allerdings wenig Fortschritte gemacht, jedoch keineswegs geruht habe. Wenn bis heute keines der auf die Destillationsapparate bezughabenden Patente sich in der Praxis bewährt hat — und Versuche sind ausser in Waghäusel an vielen anderen Orten angestellt worden —, so lag dies in den technischen Schwierigkeiten. Besonders bildete die geringe Haltbarkeit der Retorten ein Hindernis. In neuester Zeit hat jedoch H. Hirzel in Leipzig einen, wie es scheint, sehr brauchbaren Apparat construirt. So viel bekannt geworden ist, besteht derselbe aus einer im Vacuum arbeitenden eisernen Destillirblase, sowohl durch überhitzten Dampf als Generatorfeuerung heizbar. Der Zufluss der eingedickten Lauge geschieht aus einem vorgelegten Reservoir automatisch und continuirlich, ohne dass eine Verstopfung eintreten kann; das lästige Chargiren fällt hierdurch weg. Ein in die Blase eingesetztes, durch Maschinenkraft bewegtes Rührwerk bewirkt die gleichmässige Erhitzung der Masse und verhindert ein Anbacken und Erhärten an den Wandungen. Die durch einen Stutzen am Boden der Blase leicht zu entfernende Schlempekohle bildet kleine, poröse, eine farblose Lauge liefernde Stücke. Ein in die Blase eingesetztes Pyrometer gestattet die stete Beobachtung der Temperatur, was bei diesem Apparate ein hervorragender Vorteil ist. Man hat es dadurch an der Hand, die Bildung grösserer Mengen Teer oder Ammoniakwasser zu bewirken. Die aus der Blase entweichenden Dämpfe passiren ein in der Feuerung liegendes Rohr, wodurch die Ammoniakbildung erhöht wird. Von da gelangen die Dämpfe in einen einfachen Kühlkasten, welcher sich oberhalb der ersten Vorlage befindet. In dieser condensirt sich die Hauptmenge des Teers, welcher ungemein reich an Pyrrol und

[1]) Techn.-chem. Jahrb, 2, S. 181.

Pyridinbasen ist; eine einfache Scheidevorrichtung gestattet die Trennung derselben vom Ammoniakwasser. Zwei andere verbleite, mit Schwefelsäure beschickte Vorlagen dienen zur Absorption des Ammoniaks und der flüchtigen Aminbasen. Das hier noch nicht condensirte Gas geht durch die Vacuumpumpe in einen Kühler, wo die letzten flüchtigen Condensationsproducte, also besonders Methylalkohol, condensirt werden. Die verbleibenden brennbaren Gase werden in die Feuerung geleitet, wenn man nicht vorzieht, dieselben zu Beleuchtungszwecken zu benützen. Eine solche Batterie reicht hin, um täglich 30—40 hl Lauge oder Schlempe von 40° B. zu zersetzen.

Beim Verkohlen von eingedickter Melassenschlempe in Retorten mittelst überhitzten Wasserdampfs bleibt als Endproduct in der Retorte eine zusammengebackene poröse Kohle, welche in dieser Form schwer zu entfernen ist. Um sie zu zerkleinern, lässt man nach A. Zwillinger in Wien (D. P. 38419) in dieselbe nassen Kesseldampf einströmen.

Die Syrupe oder Melassen, vorzugsweise roher Grünsyrup, werden nach dem D. P. 37201 der Société anonyme de raffinage special des melasses den Schnitzeln im mittleren Teile der Diffusionsbatterie oder beim Macerationsverfahren dem Rübenbrei zugemischt, um ihnen durch osmotische Vorgänge in den Zellenmembranen der Rübensubstanz Salze zu entziehen. Bei Versuchen hat sich ergeben, dass man so etwa $4^1/_2$ Proc. Grünsyrup vom Gewicht der Rüben continuirlich in die Diffusion zurückführen kann, ohne die Qualität des erhaltenen Saftes zu schädigen, also ohne Erzeugung von Nachproducten beständig weiter arbeiten kann. Die Grünsyrupe können vorher einer chemischen Reinigung unterworfen werden.

Zum Zwecke der Regelung des Melassehandels wurden auf der in Prag im Mai 1886 abgehaltenen Versammlung des Centralver. für Rübenzuckerind. in Oesterreich drei Usanceentwürfe mitgeteilt.

b) Ausscheidung, Substitution, Elution und ähnliche Verfahren.

Das Steffen'sche Ausscheidungsverfahren[1]) hat sich nach Sternberg während vier Campagnen durchaus bewährt und ist zur Zeit in etwa 50 Rohzuckerfabriken und Raffinerien eingeführt. In Deutschland waren in der letzten Campagne 19 in Betrieb. Wenn man nur die eigene Melasse verarbeitet, so ist die Ausscheidung mit ihren wenigen Apparaten gleichsam nur eine weitere Station der Rübenarbeit. Das Verfahren besteht ja eigentlich nur in einer Vermischung von Melasselösung mit Kalk, wodurch ein unlöslicher Zuckerkalk sich bildet, der sich in Filterpressen mit Leichtigkeit von den Nichtzuckerlaugen trennen und zu vollständiger Reinheit auswaschen lässt. Das Saccharat wird dann sofort an Stelle des Kalkes dem rohen Rübensaft zur Saturation und Scheidung zugesetzt, ohne dass demselben hierdurch mehr Wasser als bei gewöhnlicher Saturation mit Kalk zugeführt wird. Der Zucker des Saccharates wird somit kostenlos und ohne Mehrbelastung des

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 246.

Verdampfungsapparates und des Vacuums verdampft und verkocht. Hand in Hand mit der Einfachheit des Verfahrens geht die Billigkeit des Betriebes, da als einziges Material der billige Kalk dient und auch diesen hat man fast kostenlos, da ein Mehrverbrauch an Kalk, wenn nur die eigene Melasse verarbeitet wird, der reinen Rübenarbeit gegenüber kaum vorhanden ist.

Als Verbesserung des Ausscheidungs-Verfahrens empfiehlt Weyr (Z. Zuckerind. f. Böhmen 1886, 93) die Zerlegung des in der Kälte gefällten dreibasischen Zuckerkalkes in freien Zucker und Kalkhydrat in den Trisaccharatfilterpressen selbst mittelst heisser Zuckerlösung oder Rübensaft. Pro 100 kg Trisaccharat gebraucht man 1200—1600 kg Zuckerlösung von 7—9° Brix bei 81° C. Der gesamte Zucker befindet sich als Monosaccharat in der Lösung, und das in der Presse zurückbleibende Kalkhydrat kann als solches, oder nach der Saturation mit Kohlensäure wieder zu Aetzkalk gebrannt werden. — Wie die „Chem. Z." bemerkt, wird diese continuirliche Wiederbenutzung des Kalkes schon seit Jahren in russischen Zuckerfabriken gehandhabt.

Melassen-Entzuckerung nach Lefranc. Dieses neue Verfahren besteht darin, dass man Dicalciumsaccharat herstellt und aus demselben Trisaccharat fällt, sowie dass man in der abfiltrirten Mutterlauge durch Zusatz von Kalk wieder Disaccharat bildet, Chlorcalcium zusetzt und mit kaustischem Natron versetzt, wodurch sich in der Kälte Trisaccharat ausscheidet. Der Chemismus letzterer Reaction wird weiter unten besprochen werden.

Die Melasse oder der Syrup wird in einem Maischapparat dadurch auf einen Zuckergehalt von 5—10 Proc. gebracht, dass man dieselben mit Kalkmilch mischt, welche ungefähr 50 Proc. Kalk des vorhandenen Zuckers enthält. Diese Menge reicht zwar bekanntlich zu einer vollständigen Bindung nicht hin, gewährt aber den Vorteil, dieselbe ohne plötzliche Temperaturerhöhung zu bewirken, was zur Entstehung des Bisaccharates, welches sich am vollständigsten beim Erhitzen in Trisaccharat und Zucker zerlegt, wesentlich ist. Wenn die Mischung gleichmässig geworden und obige Verdünnung erreicht ist, so setzt man nach und nach gebrannten Kalk in feinster Verteilung zu und maischt bis zur vollkommenen Sättigung des Zuckers durch den Kalk, was weiteren 50—60 Proc. des Zuckergewichtes entspricht. Nun wird der überschüssige Kalk durch Säcke oder Filterpressen abfiltrirt und die Lösung in Heizpfannen erhitzt. Nachdem das Trisaccharat ausgeschieden, setzt man den vorher entfernten Kalküberschuss wieder der im Sieden erhaltenen Flüssigkeit zu. Hierdurch sollen Zuckerverluste vermieden werden, ausserdem aber macht der alsdann wieder hinzugesetzte Kalküberschuss das fast schleimige Saccharat poröser und daher zum Auswaschen geeigneter. Das Trisaccharat wird heiss in die Filterpressen gebracht und mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Die noch etwa 3 Proc. Zucker enthaltende Mutterlauge wird auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt und hierauf gebrannter Kalk im Ueberschuss hinzugefügt. Der ungelöste Kalk wird vom gebildeten Dicalciumsaccharat

abfiltrirt und die Lösung in eine mit Mischvorrichtung versehene Heizpfanne gebracht. Hierauf setzt man Chlorcalcium hinzu, mischt gut, erhitzt und fällt alsbald mit einer dem Chlorcalcium aequivalenten Menge Aetznatron das Tricalciumsaccharat in der Kälte oder Wärme aus. Die hierbei stattfindende chemische Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3\ (C^{12}H^{22}O^{11}.\ 2\ CaO) + 3\ CaCl^2 + 6\ NaOH = 3\ (C^{12}H^{22}O^{11}.\ 3\ CaO) + 6\ NaCl + 3\ H^2O.$$

(Bull. ass. Chim. 1887, 33). Nach der „Chem.-Z." ist dies Verfahren eine Combination des Substitutions- und Ausscheidungs-Verfahrens mit älteren Angaben von Leplay über Zuckerfällung durch Kalk im status nascendi (aus Chlorcalcium und Aetznatron). Durch Einrühren eines dritten Molecules Aetzkalk-Pulver in die Lösung des Bisaccharates würde derselbe Zweck rascher, vollständig und ohne jedes Erwärmen erreicht werden.

Nach dem von Schwenger's Söhne in Uerdingen a. Rh. angegebenen Entzuckerungsverfahren (D. P. 38556) löst man die Melasse oder den Zuckersyrup in wenig Methylalkohol, in welchem beides vollständig löslich ist, führt durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure die Kalisalze in oxalsaure Salze über und fügt soviel Alkohol hinzu, dass sowol letztere als auch der Zucker ausfallen, filtrirt den Niederschlag ab, löst ihn in Wasser und scheidet aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Alkohol die oxalsauren Salze wieder ab, während man die verbleibende Zuckerlösung von den etwa noch vorhandenen Spuren von Oxalsäure durch Kalk befreit und dann in bekannter Weise weiter verarbeitet. Die oxalsauren Salze bilden ein wertvolles Nebenproduct.

Verfahren der Ausscheidung des Zuckers aus alkoholischen Zuckerlösungen durch Wasser entziehende Körper. (D. P. 37537 u. 38366. A. Nugues in Paris, A. Vivien in St. Quentin und E. Roettger in Braunschweig). Da es bekanntlich nicht gelingt, durch hochgradigen Alkohol den Zucker aus Lösungen vollständig auszufällen, weil der Alkohol durch das Wasser des Syrups oder der Melasse verdünnt wird, so scheiden die Patentinhaber den nach dem Ausfällen mit Alkohol noch in Lösung befindlichen Zucker durch wasserentziehende Körper (Potasche u. dgl.) aus und entziehen dem aus wässerigem kohlensauren Kali und Zucker bestehenden Niederschlage den Zucker mit siedendem Alkohol von etwa 60° Tralles.

Ueber die Gewinnung des Ammoniaks aus den Elutionslaugen nach Schiller s. S. 143.

Darstellung von Calciumsaccharat, Magnesia, Thonerde und Ammoniak aus Bariumaccharat von Wackenroder s. S. 149.

c) Baryt- und Strontian-Verfahren.

Die Gesundheitsschädlichkeit der Melasseentzuckerung mit Baryt bespricht das Journ. d. fabr. d. sucre (D. Zuckerind. 1887, 1635).

Eine französische nach dem Barytverfahren arbeitende Melasseentzuckerungsanstalt hat wegen der üblen Gerüche, die sie verbreitete, geschlossen werden müssen.

Im Gegensatze hierzu liegt eine sehr günstige Mitteilung über Melasseentzuckerung durch Baryt von Sostmann in Minsleben vor. (D. Zuckerind. 1887, 519). S. hat Gelegenheit gehabt, die Barytentzuckerung in Neustadt-Magdeburg in der Fabrik Höndorf, Becker u. Comp. ausgeführt zu sehen. Die Ausfällung des Zuckers durch Baryt gelingt vollständig, die Mutterlauge trennt sich rasch und ganz von dem Saccharat, so dass aus den aussaturirten Saccharatsäften Füllmassen und Zucker von überraschender Reinheit erhalten werden. Die Füllmassen haben über 88 Proc. Zucker und das Aussehen von Raffinadefüllmassen. Da die geringsten Spuren Baryt entfernt werden, so ist der Zucker direct consumfähig.

Newlands (London) hat gefunden, dass in Zucker aus Pariser Raffinerien, trotz Anwendung von phosphorsaurem Ammoniak zur vollständigen Fällung, Reste von Baryt vorhanden und leicht nachweisbar seien. (D. Zuckerind. 1887, 256).

d) Osmose.

Das Leplay'sche Osmoseverfahren,[1]) dessen Anlage in deutschen Fabriken Selwig u. Lange in Braunschweig übertragen ist, wird in der Raffinerie Prévost zu Paris ausgeübt. Daselbst sind zwanzig Stück der neuen Osmose-Verdampfapparate mit doppelter Osmose, die eine nutzbare Pergamentpapierfläche gleich der von 40 Dubrunfaut'schen Osmoseapparaten zu 100 Rahmen gewähren, seit 18 Monaten in ungestörtem Betriebe.

Die aus der Raffineriearbeit resultirenden Syrupe, die während mehrerer Monate auf Faden gekocht wurden, um dann in gewöhnlicher Weise zu krystallisiren, werden jetzt unbegrenzt auf Korn gekocht und nach viertägiger Krystallisation geschleudert. Derselben Arbeit der Osmosirung sind in dem genannten Etablissement 5—6 Millionen kg steuerfreie, im Handel aufgekaufte Melasse unterzogen worden. Daselbst wird auch die Melasse der Exosmose, welche von dieser Arbeit herrührt, regenerirt und nutzbar gemacht wie die bei der Zuckergewinnung sich ergebende, und dieses Verfahren ist bis jetzt bei mehr als 1500000 kg Melasse der Exosmose angewendet worden. In der genannten Fabrik wird auch das Leplay'sche Verfahren der Gewinnung der in der Melasse der Exosmose enthaltenen Potaschensalze und deren Verarbeitung auf Salpeter[2]) betrieben, und zwar sind seit 6 Monaten mehr als 150000 kg Salpeter von 92—95° Reinheit ohne Umschmelzen erzeugt worden.

Leplay legt besonderes Gewicht auf einen bisher bei der Anwendung der Osmose sehr vernachlässigten Punkt, der indessen bei richtiger Anwendung bedeutende Vorteile gewährt, nämlich die Gewinnung des Zuckers und der Salze aus der Exosmose. (D. Zuckerind. 1887, 95).

H. Leplay hat seinen Osmoseapparat[3]) verbessert. (D. P. 37050). In dem Osmosir- und Eindampf-Apparate mit dreifacher Wirkung tritt

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 234; 8. 268. — [2]) Vgl. Tech.-chem. Jahrb. 5, 260. — [3]) Techn-chem. Jahrb. 8, 268.

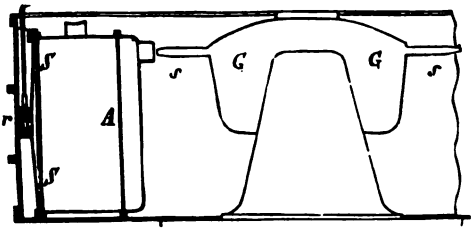
der Uebelstand auf, dass die durch Condensation des Dampfes unter dem Pergamentpapier sich bildende salzhaltige Exosmose-Flüssigkeit in die untere Exosmose-Flüssigkeit niedertropft und wegen der ungleichen Zusammensetzung deren Qualität verschlechtert. Um die niedertropfende Flüssigkeit daher gesondert aufzufangen, ist eine horizontale Scheidewand (ein „Zwischentisch") unter dem Pergamentpapier angebracht. Uebrigens wird das Pergamentpapier selbst zur Vermehrung der Haltbarkeit noch mit einem zweiten Metallnetz bedeckt. Die zweite obere Abdampfpfanne ist durch Gegengewichte ausbalancirt, um sie leicht von der unter ihr liegenden Pfanne abheben zu können. Bei der viele Verdampfpfannen enthaltenden Modification des Apparates sind die Pfannen durch Canäle in der Seitenwand sämtlich mit der äusseren Luft verbunden. Das bei dem Osmosir- und Eindampf-Apparate benutzte Pergamentpapier regenerirt man in der Weise, dass man es im Apparate selbst zuerst mit kalter Kalklösung behandelt, aus dieser durch Erwärmen einen Teil des Kalkes ausfällt und darauf nach Ablassen der Kalklösung unter fortdauerdem Erwärmen Sodalösung folgen lässt, wodurch kohlensaurer Kalk in den Poren des Papieres gefällt wird.

L. Janka in Mödritz, Mähren, wendet zur Vergrösserung der Osmosefläche in Osmoseapparaten gewelltes oder geripptes Osmosepapier an; die Apparate sind dementsprechend mit gewellten oder gerippten Dichtungsflächen versehen. (D. P. 36848).

10. Herstellung und Verarbeitung von Rohzucker und raffinirtem Zucker.

Apparate zum Decken von Zucker-Blöcken, -Segmenten, -Platten, -Würfeln oder -Broden, sowie breiiger Zuckermasse und anderen krystallinischen Producten hat Fr. Dremmin in Berlin construirt. (D. P. 34705). Um beim Decken von Zucker-Blöcken in der Centrifuge dem Klärsel Zeit zu lassen, sich gleichmässig in der Zuckermasse zu verteilen, nicht aber sich Wege durch die lockeren Partien des Blockes zu bahnen und so ungenutzt verbraucht zu werden, werden die Zuckerformen in einen sie dicht umschliessenden, fest mit der Centrifuge verbundenen Deckkasten *A* eingesetzt, welcher hinter der äusseren Siebwand *S* einen Boden mit einem Schieberventil *r* besitzt und mittelst desselben zeitweise geschlossen wird. Die Deckkläre tritt aus einem centralen Gefäss *G* durch eins der radialen Verteilungsrohre *s* in den Deckkasten ein.

Fig. 155.



G. A. Hagemann in Kopenhagen deckt die fertigen Rübenzuckerkrystalle

mit Schwefelsäure, welche durch Colonialsyrup in dem Verhältnis von 4 kg Syrup auf 60 cbcm Säure verdünnt wurde, um ihnen den noch anhaftenden üblen Geruch und Geschmack zu nehmen. (D. P. 36842).

Krystallisationsgefässe für Kandiszucker hat M. M. Rotten in Berlin angegeben. (D. P. 38678.)

Neuerungen an dem Verfahren und den Apparaten zur Herstellung von rechteckigen (quadratischen) Zuckerstäben (auch Platten u. s. w. benannt) wurden Alexander Herbst in Zuckerfabrik Sokolniki-Moskau patentirt. (D. P. 35456 u. 37396.)

Das D. P. 35457 von Herbst bezieht sich auf das Imprägniren von Zuckerblöcken mit Deckkläre in einem Deckkasten, in welchem vor dem Einführen der Kläre durch das Vacuum sämtliche Luft aus den Poren des Zuckers entfernt wird. Damit bei diesem Imprägniren die Kläre den Zucker nur von einer Seite her durchdringt, nämlich in derselben Richtung, in welcher der Grünsyrup beim Centrifugiren entwich, werden je zwei Formen mit Blöcken direct oder unter Zwischenlegen von Siebplatten aneinander gelegt, so dass die beiden zusammenliegenden Seiten vor dem Eindringen der Deckkläre geschützt sind.

Eine Zuckerbonbons-Schneidemaschine wurde J. H. Schwarzer in Leipzig-Reudnitz (D. P. 38262), eine Maschine zum Zerschlagen von Bonbonstangen (Rocks) Fr. Hahn in Sudenburg-Magdeburg (D. P. 37359), eine Abschneide-Vorrichtung für Maschinen zur Herstellung von Stengelzucker (D. P. 36919) Fr. A. Bungartz in Köln patentirt.

11. Reinigung der Abwässer.

Seit Abschluss der früheren Arbeiten der Commission zur Prüfung der hauptsächlicheren Reinigungsverfahren[1]) ist eine Anzahl neuer Verfahren aufgetaucht, und es schien deshalb eine abermalige Prüfung derselben durch Wiedereinsetzung der Commission wünschenswert. Geprüft wurden das Robert Müller'sche Verfahren (Pat. Nahnsen)[2]), das Oppermann'sche Verfahren[3]), das Rothe-Röckner'sche Verfahren[4]), die Reinigung durch Kalk allein, das Elsässer'sche Verfahren.[5]) Von einer Prüfung des Hulwa'schen Verfahrens[6]) wurde abgesehen, weil dasselbe nach den vorliegenden Erfahrungen noch nirgends während einer ganzen Campagne zur Reinigung der gesamten Abwässer eingeführt gewesen war, abgesehen davon, dass die Fabriken, in welchen es auf Zeit eingeführt war und besichtigt werden konnte, räumlich zu entlegen waren. Ebenso wurde von einer abermaligen Prüfung des Knauer'schen Verfahrens[7]) abgesehen, weil dasselbe unverändert in der früheren Weise gehandhabt wurde. (D. Zuckerind. 1886, 1909 u. 1941.)

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **4**, 188. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, 260; **7**, 238; **8**, 274. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, 260; **7**, 237. — [4]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, 263; **7**, 237; **8**, 273. — [5]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, 263 u. 264. — [6]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, 260. — [7]) Techn.-chem. Jahrb. **3**, 317; **5**, 263.

I. Bei dem F. A. Robert Müller'schen Verfahren (Pat. Nahnsen) wird einerseits lösliches Kieselsäurehydrat und schwefelsaure Thonerde, andererseits Kalkmilch angewendet, so dass sich ein Kalkthonerdesilicat bilden kann. Das resultirende Wasser ist stark alkalisch und sehr ähnlich dem nach Knauer erhaltenen. Obgleich der Erfinder die Anwendung von 40 Pfd. Präparat und 40 Pfd. Kalk auf 1000 Ctr. Rüben vorgeschrieben und betont hat, dass das Wasser nur mit schwacher Alkalität abfliessen solle, wird stellenweise die 10—11fache Menge Kalk gebraucht. Der Commission scheint es bei der so verschiedenen Beschaffenheit der Schmutzwässer nicht gerechtfertigt, überall das gleiche Quantum Präparat vorzuschreiben.

Es ist rationell, stets die grösseren Schlammbeimengungen vor dem Zusatz der Chemikalien zu entfernen, dabei aber nicht zu grosse Bassins anzuwenden, in welchen leichter Fäulnis und Zersetzung eintritt. Gleichgültig scheint es zu sein, ob der Kalk kurz vor oder nach dem Präparat zugesetzt wird. Die Kosten betragen für je 1000 Ctr. Rübenverarbeitung ca. 4 ℳ für Präparat und 2 bis 4 ℳ für Kalk.

II. Das Oppermann'sche Verfahren benutzt ebenfalls chemische Fällungsmittel. Charakteristisch ist die Benutzung von Magnesiumsalzen, aus denen durch Kalkzusatz Magnesiahydrat erzeugt werden soll, das beim Freiwerden die Verunreinigungen niederreisst. Ein eventueller Zusatz von Eisenoxydulsalz soll Auftreten von Schwefelwasserstoff verhüten. Die Schmutzwässer sollen nach dem Präparatenzusatz tief unten in das Bassin treten und der geklärte Teil über den Rand des Bassins abfliessen, während die Niederschläge auf den geneigten Boden durch einen Schieber in ein seitliches, niedriges Bassin gelassen werden können und in diesem bis zum Ausfluss in die Höhe steigen.

Die Tageskosten stellen sich ohne Rücksicht auf die Unkosten für Beseitigung des Schlammes durchschnittlich in 24 Stunden pro 1000 Ctr. Rüben auf 4 ℳ.

III. Das Rothe-Röckner'sche Verfahren wird in Rossla benutzt. Sämtliche Abwässer, 3300 cbm täglich, fliessen mit einer Temperatur von 35° C. über einen 7 mm maschigen eisernen Rost zum Abfangen grober Rübenteile, werden mit schwefelsaurer Magnesia und Kalk versetzt und treten in den 8 m hohen und 2 m weiten Rothe-Röckner'schen Apparat, mit dem ein Rührwerk zum Mischen der Chemikalien, sowie ein Paternosterwerk zum Heben des Schlammes verbunden ist. Der Apparat besteht bekanntlich aus einem oben geschlossenen, unten offenen Cylinder von Eisenblech, welcher in das Wasser im Bassin hineintaucht. Durch Erzeugung einer schwachen Luftverdünnung von etwa 550 mm bringt man das Wasser nach dem Absetzen zum langsamen Aufsteigen in dem Cylinder, lässt es in ein tiefer liegendes Bassin ablaufen und stellt so einen selbstthätigen Heber her; die consistenteren Schlammmassen werden zeitweise vom Boden des ersten Bassins mittelst Saugrohr, Pumpe oder Baggerwerk entfernt. Zur Reinigung werden von Rothe auch schwefelsaure Thonerde und Infusorienerde neben

Kalkmilch verwandt; in Rossla gebrauchte man dagegen nur schwefelsaure Magnesia (8 Ctr.) und 24 Ctr. Kalk in 24 Stunden.

IV. Durch Reinigung mittelst Kalks allein zeigten sich die Wässer eben so gut geklärt, wie mittelst der Präparate oder durch Erwärmen mit Kalk nach dem alten Knauer'schen Verfahren; ein Uebelstand des Verfahrens liegt jedoch darin, dass die Wässer mit übergrosser Alkalität in die Bäche gelangen. In Lützen werden pro 1000 Ctr. Rüben 4—5 Ctr., in Wendessen 3—4 Ctr. Kalk angewandt, worin die einzigen Kosten des Verfahrens bestehen.

V. Das Elsässer'sche Aufstauungs- und Bodenfiltrations-Verfahren wurde in den Fabriken Roitzsch und Wahren u. Co. in Querfurt geprüft.

Die Rieselanlage bedarf offenbar einiger Jahre, bis die Benarbung der Fläche genügend ist, auch die Erde über den Drains wieder ihre ursprüngliche Structur annimmt und tritt dann erst in volle Wirksamkeit. Die Zinsen des Anlagekapitals und die Instandhaltung der Anlage werden in Querfurt zum Teil, in Roitzsch reichlich durch den erhöhten Ertrag der Wiesen gedeckt.

Ueber die sogen. Prager-Abwässer-Reinigung berichtet Divis (Z. Zuckerind. f. Böhmen). Dieses Verfahren soll in der Fabrik Rusin, woselbst das Kalkmilch-, das Becker'sche, Süvern'sche und Müller'sche Verfahren angeblich ohne Effect geblieben waren, mit bestem Erfolge angewendet werden. Das gebrauchte Wasser (incl. Gährwasser des Spodiums), ca. 400 m^3 pro Tag, wird nach vorausgegangener mechanischer Reinigung mit den Chemicalien gemischt. Dieselben bestehen aus einer stark sauren Lösung von Eisensulfat, bereitet durch Aufschliessen von Raseneisenerz oder Eisenocker mit Kammersäure von 50° B., ferner aus einer Wasserglaslösung von 30° B. und aus Kalkmilch, mit 5—10 Proc. des Kalkgewichtes an Ockererde vermischt. Pro 100 m^3 Abwässer genügt ein Absatzgrubeninhalt von 10 m^3. Der gebildete Schlamm ist ein gutes Düngemittel. Das gereinigte alkalisch reagirende Wasser wird durch mittelst eines Ventilators aus dem Rauchcanal eingesaugte Kohlensäure von dem Kalk befreit. Von 100 Tln. fremder Substanzen sollen durch das Prager Reinigungs-Verfahren 80 Tle. entfernt werden.

12. Die Untersuchungsmethoden.

Zur Bezahlung der Rüben nach ihrem Zuckergehalte[1]) von C. Schultze. (D. Zuckerind. 1886, 1458; 1887, 557). C. von Hake. (D. Zuckerind. 1887, 502.)

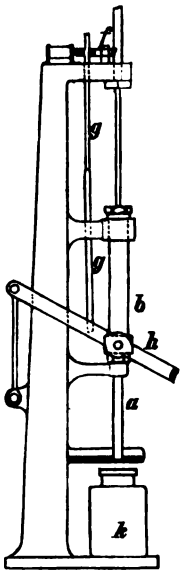
J. Spohr. (Dingl. **262**, 229.) Verf. stellt folgende Sätze als Grundlagen einer zweckmässigen Fixirung des Rübenpreises fest: 1. Der Rüben-Normalpreis ist die Geldsumme für 100 k Rüben von 12 Proc. Zuckergehalt und 0·8 Reinheitsquotient. 2. Der Preis für Rüben von anderem

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 274.

Zuckergehalte und Reinheitsquotienten wird durch Multiplication des Normalpreises mit den Zahlen bestimmter vom Verf. aufgestellter Tabellen erhalten.

3. Zuckergehalt und Reinheitsquotient werden aus 6 Untersuchungen für je 24000 kg Rüben berechnet.

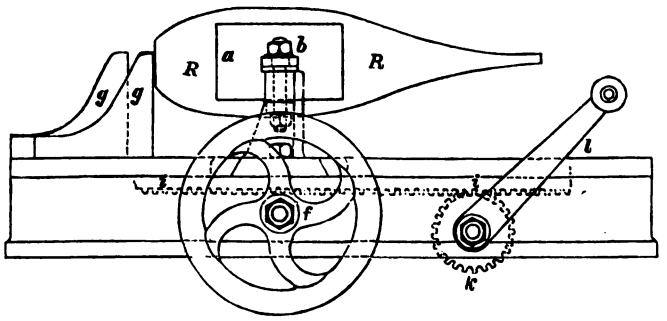
Fig. 156.



Pneumatischer Rübenprobestecher (D. P. 38258. Paul Reuss in Artern.) Zum Ausstossen der einzelnen pfropfenförmigen Rübenproben unmittelbar nach dem Stiche ist an dem Stechrohre *a* des Apparates ein Luftrohr *b* angebracht. In demselben befindet sich ein durch eine Spiralfeder herabgedrückter Kolben, dessen Stange nach oben verlängert ist. Beim Emporheben des Handhebels *h* wird diese Kolbenstange durch Riegel *f* arretirt und in Folge dessen beim Herabdrücken des Hebels die Spiralfeder zusammengedrückt. Sobald alsdann das Stechrohr die Rübe durchdrungen hat, wird der Riegel durch die Ausrückstange *g* zurückgezogen und der freigegebene Kolben von der Spiralfeder abwärts getrieben, derselbe comprimirt die Luft über dem Rübenpfropfen und stösst ihn in das Gefäss *k* aus.

Eine Maschine zum Ausschneiden von Probestücken (D. P. 38261) von M. Gebauer in Halberstadt besteht aus zwei sich kreuzenden Messern *g*, Fig. 157, welche durch Zahnstange *i* und Zahnrad *k* mit Kurbel *l* in einer Schlittenbahn bewegt werden, und den in Zapfen *b* beweglichen Klemmbacken *a*, welche durch eine Schraube *f* mit Links- und Rechts-Gewinde

Fig. 157.



zusammenzupressen sind, um die Rübe *R* einzuspannen. Man erhält mit der Maschine den sechsten Teil jeder Rübe von der gleichen Zusammensetzung wie die gesamte in ihren verschiedenen Zonen bekanntlich ungleich zusammengesetzte Rübe.

Ueber den Markgehalt abnormer Rüben. Von E. v. Lippmann. (D. Zuckerind. 1886, 1777.) Obwol die Arbeiten zahlreicher Chemiker, namentlich auch von Stammer und Hollrung, festgestellt haben, dass der

Markgehalt der Zuckerrübe sich stets innerhalb der Grenzen von 4—5 Proc. bewegt, so tauchen doch alljährlich die bekannten Angaben von 90 oder gar nur 88 Proc. Saftgehalt auf, ohne dass sich Jemand die Mühe gäbe, zu untersuchen, woraus denn diese zu 100 fehlenden 10—12 Proc. beständen. Derartige abnorme Zahlenangaben für den Markgehalt erklären sich durch die ungenügende Art der Markbestimmung. Verf. führt die Markbestimmung in folgender Weise aus. 20—25 g auf einer feinen Reibe hergestellten Rübenbreies werden in ein aus engmaschigem Drahtsieb geformtes Körbchen gebracht, welches sich in einen etwa 500 cbcm fassenden Glascylinder in geeigneter Weise einschieben lässt; eine passende Dichtung ist leicht herzustellen und genügen dann 1500 cbcm 65—70° heissen Wassers reichlich, um den Brei binnen 30—35 Minuten vollständig auszulaugen. Derselbe wird hierauf, um die Hauptmenge des Wassers zu verdrängen, mit Alkohol und Aether behandelt, samt dem Drahtkörbchen herausgehoben, langsam bei 80—90° vorgetrocknet und schliesslich bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Es ist bekannt, dass die Beschaffenheit, sowie die Temperatur der auslaugenden Flüssigkeit das Resultat der Bestimmung in hohem Grade beeinflusst.[1])

Die unliebsamen Eigenschaften der sogenannten saftarmen Rüben können also ihre Ursache nicht in der Quantität des vorhandenen Markes haben, sondern nur in der Qualität desselben. Scheibler hat in dieser Hinsicht zuerst auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass wir das Mark trocken wägen, während es in der Rübe jedenfalls in ganz anderem, nämlich in stark wasserhaltigem Zustande enthalten ist. Die sogen. Saftarmut der Rüben ist also auf die Eigenschaften, die Verteilung und den Quellungszustand des vorhandenen Markes zurückzuführen. Bei dem vielfach geübten Kunstgriff, der schwierigen und unvollständigen Diffusion saftarmer Rüben durch Anwendung ganz schwach alkalischen Druckwassers abzuhelfen, übt das Alkali offenbar dieselbe Wirkung aus, wie der Kalk bei der Press-Methode Massy's, oder bei der Schnitzelentwässerung Märcker's, d. h. es erleichtert durch Veränderung des Quellungszustandes den Austritt des Saftes.

Ueber den Zucker- und Markgehalt der Zuckerrübe im zweiten Jahre ihres Wachstums. Nach Versuchen von C. von Proskowitz jun., mitgeteilt von Edm. O. von Lippmann (D. Zuckerind. 1887, 345).

Analyse der Zuckerrüben. Ein nicht empfehlenswerter Vorschlag Sidersky's, zur Umgehung der directen Analyse (Alkohol-Breipolarisation) die gewöhnliche Saftpolarisation unter Anbringung einer bestimmten Correctur (Formel von Petermann und Pellet) anzuwenden. (Bull. ass. chim. 1886, 272).

Ueber die von Stammer empfohlene Suckow'sche Rübenmühle[2]) berichtet Schmidt (Burgdorf) in D. Zuckerind. 1886, 1917. Die Versuche mit

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 238. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 275.

dieser Mühle haben ihm kein gutes Resultat ergeben. Wie Stammer mitteilt, haben Suckow und Co. einen verbesserten Fraiser construirt, welcher mit Handbetrieb in einer Minute 250—300 g Brei, mit Dampfbetrieb die doppelte Menge erzielt. Diese Mühle entspreche allen Anforderungen.

Das neue Rüben-Polarisations-Instrument nach Stammer von Schmidt u. Haensch in Berlin. In dem Bestreben, ein Polarisations-Instrument anfertigen zu lassen, welches billiger und einfacher als die bisherigen sei, beschäftigte sich Stammer zuerst mit dem in Frankreich vielfach gebräuchlichen Instrumente von Trannin[1]), kann dasselbe aber nicht empfehlen. Er setzte sich hierauf mit obengenannter Firma in Verbindung, welche nach seinem Vorschlage ein Instrument mit beschränkter Scala construirte. Das Instrument ist dadurch einfacher geworden, dass dasselbe nur für die directe Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben, sei es für Fabriksuntersuchungen, oder für Bewertung für den Ankauf oder zur Auswahl für Samenzucht, bestimmt und hierfür besonders geeignet ist. Wenn man nach einer der Methoden, welche den Zuckergehalt der Rüben, und nicht denjenigen des Rübensaftes finden lassen, das Normalgewicht Rübenbrei (26·048 g) abwägt und daraus ein Volumen von 100 cbcm alkoholischer Lösung herstellt, so ergiebt die Polarisation dieses letzteren unmittelbar Zuckerprocente der Rüben und es folgt daraus, dass die Scala des Instrumentes nur so weit zu reichen braucht, wie der Zuckergehalt der Rüben beträgt. Diejenige des Rüben-Polarisations-Instrumentes begreift die Grade bis 35 und ist demnach mehr als genügend für den Zweck.

Nach P. Degener treten bei gewissen abnormen Witterungs- oder Düngungsverhältnissen im Rübensafte zuweilen optisch active Stoffe auf, welche auch die Resultate der Alkohol-Polarisation zu ungenauen machen. Verf. empfiehlt in solchen Fällen, die alkoholischen Lösungen vor dem Polarisiren rasch zum Sieden zu erhitzen, abzukühlen und erst dann mit Bleiessig zu fällen, resp. bis zur Marke aufzufüllen. — Ebenso kommen zuweilen in Syrupen und Melassen reducirende Stoffe vor, welche indessen kein Invertzucker sind, da sie nach Anwendung der Alkoholklärung nach Sickel völlig verschwinden (Z. Zuckerind. 1887, 255).

Der Rassmus'sche Diffusionssaft-Probennehmer und seine Anwendung zur Controle des Fabrikbetriebes (D. Zuckerind. 1887, 10).

H. Courtonne's Trockenapparat zur Untersuchung von Zuckern, Füllmassen, Syrupen besteht aus einem kreisförmig gebogenen und in eine gerade Linie auslaufenden Messingrohr, welches mit einem Vacuum (am besten mit der Luftpumpe eines Verdampf-Apparates) in Verbindung steht. An diesem kreisförmig gebogenen Rohre befinden sich 6 Stutzen, welche durch Gummiröhren und Glashähne mit Trockengläschen in Verbindung stehen, in denen die zu trocknende Substanz enthalten ist. Das Ganze kann an einem Gestelle auf und ab geschoben und festgeschraubt werden,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 262; 7, S. 238; 8, S. 276.

um die Trockengläschen leicht in das Wasserbad oder aus demselben heraus zu bringen. In dem Wasserbade befindet sich 1 cm über dessen Boden eine durchlöcherte Scheibe, durch welche das Stossen der darauf ruhenden Gläschen verhindert wird. Rübensäfte und ähnliche Flüssigkeiten sind erst im offenen Gläschen vom grössten Teile des Wassers zu befreien und dann in diesem Apparate in der Luftleere zu trocknen (Dingl. **262**, 267).

Zur Trockenbestimmung in Melassen, Syrupen u. dgl. wägt man nach Sucr. belge (1886, 376) in kleine Kölbchen 2 g Substanz ein, verschliesst mit einem Stöpsel, der einen Hahn oder eine Bohrung zur Anbringung eines Schlauches oder dgl. trägt, erhitzt im Wasserbade einige Minuten auf 75—80°, verbindet dann mittelst des Hahnes oder Schlauches mit der Luftpumpe (resp. bei mehreren Proben zunächst mit einem grösseren, entsprechend armirten Gefässe) und erwärmt weiter. Die Melasse bläht sich stark auf, breitet sich zu einer dünnen Schicht aus und giebt das Wasser so rasch ab, dass binnen 30 Minuten die Trocknung vollendet ist.

Bestimmung des Entfärbungsvermögens der Knochenkohle. Von G. Laubb. (Pharm. Centr. 1886, 614). Man stellt sich zunächst eine „Normalkohle" her, indem man aus guter Knochenkohle fehlerhafte, weissgebrannte Stücke entfernt und dieselbe nach dem Verwandeln in ein feines Pulver bei 110° trocknet. Sodann löst man 50—100 g Caramel (sogen. Zuckercouleur in der Consistenz des Honigs, wie sie in den Liqueurfabriken üblich ist, eignet sich am besten dazu) in der gleichen Menge Wasser, fügt 100 cbcm Alkohol zu und verdünnt auf 1 l. Nach einigen Tagen filtrirt man und bezeichnet das Filtrat als „Normalfarbe". Man hat nun zunächst den Entfärbungscoefficienten der Normalkohle zu bestimmen. 5 g derselben werden mit 200 cbcm Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt, worauf man nach gelindem, längerem Kochen 10 cbcm Normalfarbe hinzufügt und 10 Minuten lang am Rückflusskühler gelinde weiter kochen lässt und durch ein doppeltes Faltenfilter filtrirt, bis das Filtrat klar abläuft. Hierauf misst man 200 cbcm Wasser ab und lässt mittelst einer Messpipette so lange von der Normalfarbe zufliessen, bis die Flüssigkeit mit dem Filtrate von der Normalkohle genau gleiche Farbenintensität zeigt, was sich in Reagircylindern von gleichem Durchmesser gut beobachten lässt. 10 cbcm Normalfarbe weniger der zu dieser Färbung notwendigen Menge ist also das Quantum Normalfarbe, welches durch 5 g Normalkohle entfärbt wird.

Zur Prüfung des Entfärbungsvermögens der betreffenden Knochenkohle präparirt man sie genau wie oben angegeben — das Entfärbungsvermögen wird vom Feinheitsgrade sehr wesentlich beeinflusst — und verfährt im übrigen wie angegeben. Es seien beispielsweise durch 5 g Normalkohle 7·9 cbcm Normalfarbe entfärbt, von der zu prüfenden Knochenkohle jedoch nur 5·5 cbcm, so ist rund 70 Proc. das Entfärbungsvermögen der letzteren.

Ueber die Bestimmung des Invertzuckers im Rohzucker liegt auch in

diesem Berichtjahr eine grosse Reihe von Mitteilungen vor, von welchen die folgenden erwähnt seien.

Die Wolf'sche Methode zur Bestimmung des Invertzuckers (D. Zuckerind. 1886, 1149) wird folgendermaassen ausgeführt

50 cbcm Fehling'scher Lösung werden mit 25 cbcm Zuckerlösung (9·5 g feinste Raffinade in 100 cbcm) versetzt; nach Soxhlet wird der Wirkungswert dieser Lösung gegen $^1/_2$ proc. Invertzuckerlösung festgestellt. Die Menge von 9·5 g entspricht ungefähr dem Zuckergehalt von 10 g Rohzucker. Durch den Zusatz von 25 cbcm dieser Raffinadelösung wird beim Titriren mit $^1/_2$ proc. Invertzuckerlösung von dieser um 0·9 cbcm weniger verbraucht, entgegen den Angaben Soxhlet's und Meissl's, nach welchen der Rohrzucker bei der Titration ohne Einfluss sein soll. Ist der zur Untersuchung vorliegende Rohrzucker invertzuckerhaltig, so wird beim Titriren von der $^1/_2$ proc. Invertzuckerlösung weniger verbraucht werden, und zwar entspricht jedem $^1/_{10}$ cbcm 0·0005 g Invertzucker. Es lässt sich auf diese Weise der Invertzuckergehalt auf $\pm$ 0·02 Proc. genau bestimmen.

Man löst nun 20·417 g Rohzucker in Wasser, klärt mit Bleiessig, füllt zu 175 cbcm auf, filtrirt 150 cbcm ab, versetzt mit Glaubersalzlösung, um das überschüssige Blei zu entfernen, füllt wieder zu 175 cbcm auf und filtrirt nach einigem Stehen neuerdings. Man erhält so eine Lösung, welche in 100 cbcm 10 g Rohzucker, resp. ungefähr 9·5 g Rohrzucker enthält. Weicht die Menge des in der zur Untersuchung vorliegenden Substanz enthaltenen Rohrzuckers weit von 95 Proc. ab, so ist die Zahl 20·417 entsprechend zu modificiren nach der Gleichung $x = \frac{20{\cdot}417 \times 9{\cdot}5}{100\ m}$, wobei m den Zuckergehalt der Substanz bedeutet.

Nun werden 50 cbcm Fehling'sche Lösung mit 25 cbcm der Zuckerlösung versetzt, und durch unterbrochenes Zufliessenlassen von $^1/_2$ proc. Invertzuckerlösung und zwei Minuten langes Kochen wird ungefähr der Punkt bestimmt, wo alles Kupfer ausgefällt ist. Hierauf wird in Einzelversuchen, indem man die Invertzuckerlösung auf einmal zufliessen lässt, dieser Punkt genau festgestellt. Da jedem $^1/_{10}$ cbcm Minderverbrauch an Invertzuckerlösung 0·0005 g Invertzucker in den 25 cbcm der Zuckerlösung entsprechen, lässt sich leicht der Invertzuckergehalt in 100 cbcm resp. 10 g Rohzucker berechnen. Ist der Invertzuckergehalt der Substanz ein sehr grosser, so wird beim Titriren viel weniger Invertzuckerlösung zugesetzt werden müssen und in Folge dessen ein anderes Verdünnungsverhältnis eintreten, welcher Umstand nicht ausser Acht zu lassen ist. Man hilft dem dadurch ab, dass man die ursprüngliche Verdünnung durch Zusatz von Wasser herstellt.

H. Bodenbender und R. Scheller (Z. Rübenz. 1887, 138) weisen darauf hin, dass auch die allgemeine Einführung der Herzfeld'schen Methode[1]) nicht davor geschützt habe, dass invertzuckerfreier Zucker als invert-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 284.

zuckerhaltig angesprochen worden sei, da — übrigens entgegen den Forderungen Herzfeld's selbst — die Methode benutzt werde, um Mengen von hundertstel Procent Invertzucker quantitativ zu bestimmen. — Die Verfasser haben Versuche angestellt, das Soldain'sche Reagens auch zur quantitativen Analyse anzuwenden. Zur Bereitung desselben löst man 40 g Kupfervitriol, fällt mit 40 g Kystallsoda basischers Kupfercarbonat, filtrirt, wäscht aus, bis kein schwefelsaures Natron mehr nachweisbar ist, trägt in einzelnen Portionen in eine heisse concentrirte Lösung von 416 g saurem kohlensaurem Kali ein, digerirt 10 Minuten im Dampfbad, bringt auf 1400 cbcm, erhitzt am Dampfbade 2 Stunden mit Rückflusskühler, filtrirt und erhält so eine Lösung von ca. 40° Bx. (1·18 spec. Gew.)

13. Allgemeines über Chemie der Rüben und des Rübenzuckers.

Hans Molisch widerlegt verschiedene Einwände, welche gegen seine Reactionen[1]) erhoben wurden. Zur Prüfung sehr verdünnter Zuckerlösungen ist stets festes α-Naphtol und nicht die alkoholische Lösung desselben anzuwenden, weil der bei der Reaction auftretende rotviolette Körper in Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Die Eiweisskörper geben zwar bei der α-Naphtol- und Thymolprobe ebenfalls Niederschläge, welche sich aber schon durch ihre Farbe (nur Pepton verhält sich bei der Thymolprobe dem Zucker ähnlich) und ferner dadurch sehr wesentlich von den Zucker-Niederschlägen unterscheiden, dass letztere in concentrirter Salzsäure unlöslich sind, während die ersteren sich bei der α-Naphtolprobe zumeist mit schön violetter, seltener brauner, bei der Thymolprobe mit carminroter oder rotvioletter Farbe lösen. — Ferner unterscheiden sich die Eiweisskörper von den Kohlehydraten und Glycosiden dadurch, dass die Farbenreactionen bei letzteren auch dann gelingen, wenn Salzsäure statt Schwefelsäure genommen wird. Da bekanntlich normaler menschlicher Harn die Molisch'schen Reactionen ebenfalls giebt, so ist in demselben entweder Traubenzucker oder ein noch unbekannter zuckerähnlicher Stoff verhanden. (Chem. Z. aus Centralbl. med. Wiss. 1887, 3).

Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. (Ber. 1887, 821).

Die Zersetzbarkeit des Rohrzuckers durch alkalische Erden wurde von Niedschlag (D. Zuckerind. 1887, 159) experimentell geprüft. Kocht man 250 g Zucker mit 1500 g Wasser und 250 g trockenem gelöschtem Kalkpulver unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes bei 110 bis 120°, so ist innerhalb drei Wochen aller Zucker unter Bildung von Essigsäure und anderen organischen Säuren zerstört. — Kocht man Zuckerlösungen (250 g im Liter) mit je 250 g Aetzkalk, Aetzstrontian oder Aetzbaryt ca. 72 Stunden lang (auch ohne Durchleiten von Luft), so zeigen die aussaturirten Lösungen, auf Trockensubstanz berechnet, statt 100 nur noch 97·9,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 278.

resp. 95·5 und 95.6 Zucker und statt 100 Rendement in Folge des erhöhten Aschengehaltes nur noch 94·2, resp. 82·0 und 81·6 Rendement. — Die Ansicht v. Lippmann's, dass die sogen. „unbestimmbaren Zuckerverluste" der Raffinerien auf einer Zerstörung von Zucker beruhen, findet also hier eine experimentelle Bestätigung.

Das sogen. Saccharin Fahlberg's [1]) soll durch eine nahe bei Magdeburg im Bau begriffene Fabrik in grösseren Mengen erfolgen. Neuere Versuche sollen dazu geführt haben, die gemahlene Glycose in Form und Farbe dem gemahlenen Melis täuschend ähnlich zu fertigen, und es soll der Zusatz von 1/5 Proc. Saccharin genügen, um diese Glycose mindestens ebenso süss zu machen, wie gemahlenen Melis. Man frägt sich deshalb in den Zuckerindustriekreisen bereits, ob es nicht im Interesse der Industrie und des Fiscus angezeigt sei, auf eine Besteuerung des Saccharins und des Traubenzuckers hinzuwirken.

Ueber die Darstellung des Saccharins berichtet P. Ehrhardt. (D. Zuckerind. 1886, 1884.)

Maumené hält das Saccharin (J. fabr. sucre 1887, 1) für einen dem Taurin analogen Körper (?)

Untersuchungen über Raffinose veröffentlichen Haedicke und Tollens (Z. Zuckerind. 1887, 17).

Ueber die Raffinose oder den sogen. Pluszucker aus Melasse und aus Baumwollensamen. Von Paul Rischbieth. (Inaug.-Dissert.)

Anhang: I. Rohrzucker aus anderen Pflanzen.

A. **Aus Zuckerrohr.** Immer mehr bemüht man sich in den Colonieen, die Diffusion des Zuckerrohres oder der ausgepressten Bagasse einzuführen, und verdienen diese Bestrebungen in hohem Masse die Beachtung der Rübenzuckerfabrikanten.

Ueber die Anwendung der Diffusion beim Zuckerrohr berichtet H. Nitsch. (D. Zuckerind. 1886, 1694.) Er hat dieselbe mit von der Sudenburger Maschinenfabrik gelieferten Maschinen in einer Fabrik Brasiliens eingeführt. Die Arbeit ging nach Ueberwindung der ersten unvermeidlichen Schwierigkeiten regelmässig und in jeder Weise zufriedenstellend. Während die Ausbeute bei Mühlenarbeit 7 1/2 Proc. aller Producte betrug, wurden mit der Diffusion allein an erstem Product etwas über 8 Proc. an weissem trockenen Zucker gewonnen.

Ueber die Diffusion des Zuckerrohres in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika wird im Journ. fabr. sucre (1886, 49) berichtet. Den Bemühungen von Wiley ist es gelungen, mit Unterstützung der Regierung, in Fort-Scott (Kansas) eine Diffusionsbatterie für Zuckerrohr in Betrieb zu bringen. Es wurden 91 Proc. Saft erzielt und um 50 Proc. Zucker mehr gewonnen, als beim alten Verfahren. Der Zuckerverlust in den Schnitten betrug 0·35—0·50.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 394.

Die Verarbeitung von Zuckerrohr mittelst Diffusion in Spanien (Dingl. **262,** 478).

Ueber die chemische Zusammensetzung des Zuckerrohres berichtet Schickendantz (Journ. fabr. sucre 1887, 15).

Ein neuer Feind des Zuckerrohres, ein zu den Hemiopteren gehöriges Insect, hat auf Réunion grosse Verheerungen angerichtet, so dass vom Staate eine wissenschaftliche Commission nach der Insel geschickt wurde, um nähere Studien zu machen (Journ. fabr. sucre 1887, 15).

Rohrcultur und Zuckergewinnung in Britisch-Guiana. Von Howell Jones (D. Zuckerind. 1886, 1672).

Zur Lage der Zuckerindustrie auf Java (D. Zuckerind. 1887, 30).

Die Zuckerindustrie auf den Fidschi-Inseln (D. Zuckerind. 1886, 1707).

B. **Aus Sorghum.** Nach A. Veith werden in den Vereinigten Staaten neuerdings Versuche gemacht, Sorghum-Zucker mittelst Diffusion zu gewinnen (Chem. Z. aus Prager Marktbericht 1887, 4).

Weinbereitung aus Sorghum. Pichard (Sucr. indig. 1886, 364) teilt hierüber Folgendes mit. Die Stengel der Sorghumpflanze werden stets unmittelbar vor dem Gebrauche (zur Verhütung saurer und schleimiger Gärung) geschnitten und gepresst, worauf man auf Traubentrester, nach Abzug des Weines, ein gleiches Volumen Sorghumsaft aufbringt. Nach 4—5 Tagen ist die (sorgfältigst vor Luftzutritt zu schützende) Gärung beendet, worauf man abzieht, die Trester abpresst und ebenfalls unter Luftabschluss die Nachgärung eintreten lässt. Nach 14 Tagen kann man abziehen, man schönt mit Gelatine und Gerbsäure und fügt pro 100 l Wein 50 g Weinsäure zur Verbesserung des Geschmackes und der Farbe hinzu. Der so dargestellte Sorghum-Wein soll sehr wohlschmeckend und haltbar sein.

2. Sonstige Zuckerarten.

1. **Invertzucker.** Ueber das Drehungsvermögen des Invertzuckers berichtet Degener (Z. Zuckerind. 1886, 345).

Untersuchung von Rohzucker durch Inversion. Von Wolf (Oest. Z. Zuckerind. 1886, 329).

2. **Milchzucker u. dgl.** Ueber Galactose aus Caragheen-Moos. Bauer, Haedicke und Tollens erhielten durch 12stündiges Kochen von 500 g Caragheen-Moos, 100 g Schwefelsäure (1·156) und 3 l Wasser und Ausziehen des neutralisirten eingedickten Syrups mit 90proc. Alkohol 2 g krystallisirte Galactose. Das Moos scheint 15—20 Proc. der Galactose liefernden Substanz zu enthalten (Z. Zuckerind. 1887, 25).

Ueber ein neues Galactan und einige Eigenschaften der Galactose. Von E. O. v. Lippmann (D. Zuckerind. 1887, 455). Bereits mehrfach ist in Zuckerfabriken, und zwar besonders bei Beginn der Campagne, die auffallende Beobachtung gemacht worden, dass beim Aussüssen des Kalkschlammes in den Filterpressen die Polarisation der Aussüsswässer gegen

Ende der Operation wieder erheblich zunimmt und zwar in solchem Grade, dass dieselbe unmöglich allein durch Zucker bedingt sein kann. Verf. vermutet, dass es sich hier wahrscheinlich um einen gummiartigen Stoff handle, der ähnlich wie wir dies aus Scheibler's Untersuchungen über Arabinsäure und Dextran und aus des Verf. Arbeit über Laevulan wissen, durch längere Berührung mit heissen alkalischen Flüssigkeiten aus dem unlöslichen wieder in den löslichen Zustand übergeht, wozu das andauernde Aussüssen des Kalkschlammes reichlich Gelegenheit giebt. Verf. erhielt aus ca. 300 l dünnem Aussüsswasser etwa 30 g einer Substanz, die er γ-Galactan nennt und deren Eigenschaften er näher beschreibt.

Fr. Böckmann.

Statistik.

1. Einnahme von Zucker im Deutschen Zollgebiete für das Campagnejahr 1885/86 (a) sowie 1884/85 (b).

Menge der versteuerten Rüben	Bruttoertrag der Rübensteuer	Bruttoertrag der Eingangszölle				Gesamt-Bruttoertrag der Steuer und des Zolls (Sp. 2 u. 6)	Rückvergütungen für ausgeführten Zucker[1])	Nettoertrag der Steuer und des Zolls	
		a. von raffinirtem Zucker	b. von Rohzucker und Farin	c. von Syrup	zusammen			überhaupt (Sp. 7 minus 8)	auf den Kopf
1000 kg	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a) 7 070 317	113 125·1	369·0	628·9	436·8	1 434·7	114 559·8	90 067·6	24 492·2	0.53
b) 10 402 688	166 443·0	379·3	496·0	503·3	1 378·6	167 821·6	128 452 7	39 368·9	0·85

2. Zuckerverbrauch im deutschen Zollgebiete für das Campagnejahr 1885/86.

	Production von Rohzucker[2])	Einfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt [2]) u. [3])	Zusammen Spalte 1 und 2	Ausfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt [2]) u. [3])	Verbrauch von Zucker auf Rohzucker reducirt	
					überhaupt (Sp. 3 minus 4)	auf den Kopf
	Tonnen					kg
	1	2	3	4	5	6
1885/86	808 105	5 574	813 679	500 321	313 358	6·8
15jähriger Durchschnitt	514 425	14 984	529 409	226 082	303 327	7·0

[1]) In Spalte 8 sind die wirklich bezahlten, nicht etwa die den ausgeführten Mengen entsprechenden Vergütungsbeträge verzeichnet.

[2]) Die Production von Melasse ist unberücksichtigt geblieben, da anzunehmen ist, dass dieselbe nur in verhältnismässig geringen Mengen zum Consum als Zuckeräquivalent gelangt; auch die Ausfuhr von Melasse und Syrup ist (in Spalte 4) nicht in Anrechnung gebracht, weil die entsprechenden Mengen mit geringen Ausnahmen inländische Erzeugnisse sind, deren Production bei obiger Berechnung ausser Betracht blieb. Dagegen musste die Einfuhr von Syrup und (verzollter) Rohrzuckermelasse (in Spalte 2) berücksichtigt werden, weil diese Producte vorwiegend als Ersatz für Zucker zum unmittelbaren Genusse verwendet werden.

[3]) Bei Reduction der Zuckerfabrikate auf Rohzucker sind folgende Verhältniszahlen angewandt: 100 kg Rohzucker = 100 kg Rübenzucker = 90 kg Raffinade, Kandis und anderer harter Zucker = 182 kg Syrup.

3. Betrieb und Production der Rübenzuckerfabriken im deutschen Zollgebiete für das Campagnejahr 1885/86.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der im Betriebe gewesenen Fabriken	Hiervon (Sp. 2) gewannen den Saft: mittelst Diffusion	Hiervon (Sp. 2) gewannen den Saft: durch Pressen, Ausschleudern, Maceriren	Menge der verarbeiteten grünen Rüben	Darunter (Sp. 5) von den Fabriken selbst gewonnen	Diese Mengen (Sp. 6) wurden geerntet auf Hektar	Also auf 1 Hektar Rüben	Menge der gewonnenen: Füllmasse*)	Menge der gewonnenen: Rohzucker aller Producte*) u. †)	Menge der gewonnenen: Melasse	Aus 100 kg versteuerter Rüben wurden gewonnen: Füllmasse	Aus 100 kg versteuerter Rüben wurden gewonnen: und hieraus Sp. 12 Rohzucker	Aus 100 kg versteuerter Rüben wurden gewonnen: und hieraus Sp. 12 Melasse	Aus 100 kg Füllmasse wurden erzielt: Rohzucker	Aus 100 kg Füllmasse wurden erzielt: Melasse	Zur Darstellung v. 1 kg Rohzucker waren an Rüben erforderlich:
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
				t	t		100kg	t	t	t	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Dir.-Bez. Ostpreussen	2	2	—	27 663	—	—	—	4 469	3 450	645	16·15	12·47	2·33	77·21	14·44	8·02
„ Westpreussen	19	19	—	395 675	1 132	38	298	56 679	44 488	7 960	14·32	11·29	2·01	78·84	14·04	8·85
„ Brandenburg	12	12	—	154 321	73 457	2 289	321	22 535	18 058	3 387	14·60	11·70	2·19	80·13	15·03	8·55
„ Pommern	8	8	—	148 295	35 693	1 151	310	22 080	16 001	3 142	14·89	10·79	2·12	72·47	14·23	9·27
„ Posen	16	16	—	372 178	31 173	1 225	254	53 024	43 152	8 637	14·25	11·59	2·32	81·38	16·29	8·62
„ Schlesien	57	55	2	891 731	197 529	6 951	284	129 074	99 075	25 286	14·47	11·11	2·84	76·76	19·59	9·00
„ Sachsen	126	126	—	2 434 758	1 987 370	61 926	321	365 896	287 770	63 859	15·03	11·82	2·62	78·65	17·45	8·46
Dazu schwarzburg. Unterherrschaften	3	3	—	37 206	26 547	1 106	240	5 224	4 176	1 007	14·04	11·22	2·71	79·95	19·28	8·91
Dir.-Bez. Schleswig-Holstein	5	5	—	42 590	36 344	1 781	204	5 860	4 603	1 275	13·76	10·81	2·99	78·55	21·76	9·25
„ Hannover	44	44	—	705 281	578 621	20 955	276	97 184	77 803	19 727	13·78	11·03	2·80	80·06	20·30	9·07
„ Westfalen	5	5	—	93 953	76 192	3 178	240	12 322	10 152	2 159	13·12	10·81	2·30	82·39	17·52	9·25
„ Hessen-Nassau	4	4	—	62 034	49 923	1 992	251	7 975	6 185	1 936	12·86	9·97	3·12	77·55	24·27	10·03
„ Rheinland	11	11	—	243 238	8 385	270	311	36 959	28 916	5 544	15·19	11·89	2·28	78·24	15·00	8·41
Zusammen Preussen	**312**	**310**	**2**	**5 608 923**	**3 102 366**	**102 862**	**302**	**819 281**	**644 029**	**144 564**	**14·61**	**11·48**	**2·58**	**78·61**	**17·65**	**8·71**
Bayern	3	3	—	33 534	10 840	372	291	4 545	3 492	983	13·55	10·41	2·93	76·84	21·63	9·60
Sachsen	3	3	—	55 749	42 962	1 545	278	7 201	5 661	1 217	12·92	10·15	2·18	78·61	16·90	9·85
Württemberg	5	5	—	57 887	24 992	902	277	8 448	6 322	2 005	14·59	10·92	3·46	74·83	23·73	9·16
Baden und Luxemburg	2	2	—	16 832	12 672	466	272	2 765	1 755	524	16·43	10·43	3·11	63·47	18·95	9·59
Hessen	3	3	—	49 619	35 006	1 252	280	6 514	5 120	1 537	13·13	10·32	3·10	78·60	23·59	9·69
Mecklenburg	5	5	—	132 882	87 988	3 554	248	18 311	14 817	2 608	13·78	11·15	1·96	80·92	14·24	8·97
Thüringen mit Allstedt und Oldisleben	6	6	—	118 193	79 770	2 457	325	18 907	14 226	3 581	16·00	12·04	3·03	75·24	18·94	8·31
Braunschweig	32	31	1	527 006	476 462	15 482	308	71 837	58 382	11 080	13·63	11·08	2·10	81·27	15·42	9·03
Anhalt	28	27	1	469 692	325 989	9 977	327	67 968	54 301	12 079	14·47	14·56	2·57	79·89	17·77	8·65

*) **Einschliesslich der bei der Entzuckerung der Melasse gewonnenen Füllmasse- und Zuckermengen, soweit die Melasseentzuckerung nicht in Raffinerien vorgenommen ist, welche keine Rüben verarbeiten.**

†) **Der in den Zahlen der Spalte 10 mitenthaltene, aus der Füllmasse (Sp. 9) direct gewonnene Saftmelis ist nach dem Verhältnis von 100 zu 125 auf Rohzucker aller Producte reducirt.**

4. Ein- und Ausfuhr von Zucker im Deutschen Reich in metr. Centnern

Waarengattung	im Jahre 1886		im Jahre 1885	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Zucker.	32 931	5 683 962	37 098	5 295 471

XXVIII. Stärke und Stärkezucker.

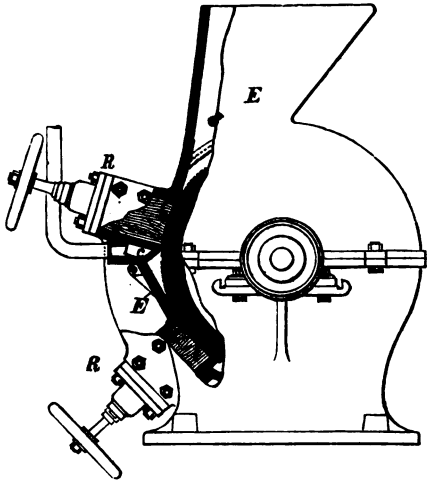
A. Stärke.

Ueber **Rohmaterial** siehe Spiritus.

I. Apparate und Methoden der Stärkefabrikation.

Bei der von W. H. Uhland in Leipzig-Gohlis verbesserten Reibe für Kartoffeln u. dgl. zur Stärkegewinnung ist die Vorreibe mit der Nachreibe zu einer Maschine vereinigt, indem mit einer Reibtrommel zwei hintereinander angeordnete Einlauftrichter *E* und Reibklötze *R* combinirt sind. Fig. 158. In den zweiten Einlauftrichter kann durch seine durchlöcherte Oberwand *c* Wasser unter Druck eingeführt werden, um zu verhüten, dass das Reibsel sich festsetzt. Damit die Zähne der Sägeblätter nicht Furchen in die Kartoffeln einfressen, sondern sie gleichmässig abarbeiten, werden hier, statt die Sägeblätter gegeneinander zu versetzen, in den Rückwänden der Einfallrümpfe (Einlauftrichter) schräge Riffeln angebracht, welche die Kartoffelstücke seitlich verschieben und so auf leichtere Weise dieselbe Wirkung ausüben. (D. P. 37231).

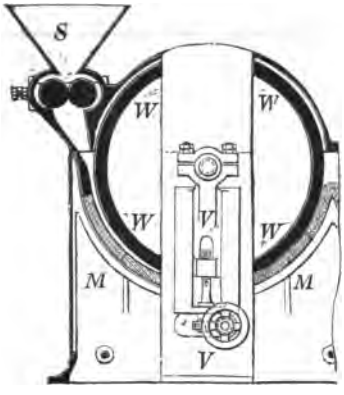
Fig. 158.



Die von Uhland construirte Mühle zum Zerkleinern von Mais und anderen Körnern, sowie von Kartoffel-Reibsel für die Stärkefabrikation besteht aus zwei auf dem Umfange mit Riffeln, Schneiden oder Schneidekanten versehenen Walzen *W* (Fig. 159 auf folg. Seite), zwei excentrisch zu denselben befestigten geriffelten Mahlmänteln *M*, einer Schraubvorrichtung *V* zum Verstellen der Mahlflächen gegen einander und dem Speisetrichter *S*. (D. P. 36250).

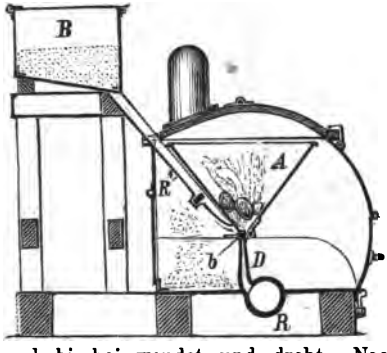
Eine neue Centrifuge zum Entwässern der Stärke hat U. ebenfalls construirt. Der Apparat besteht aus einem gusseisernen Fusse, welcher nach oben durch eine schmiedeeiserne durchlöcherte Platte abgeschlossen wird. Auf dieselbe kommt das Filtertuch, auf dieses ein gusseiserner Rahmen von 130 mm Höhe und 350 mm Seite des Quadrats. Darauf liegt ein gusseiserner Deckel mit Gummiabdichtung, welcher eine Luftzuführungspfeife und ein Manometer trägt. Die entwässernde Wirkung findet bei einem Einzelapparate durch directen Luftdruck aus einer Luftpumpe oder bei mehreren gleichzeitig arbeitenden Apparaten durch comprimirte Luft statt. Der Apparat leistet 180—200 kg per Stunde.

Fig. 159.



Crone in Dresden-Löbtau hat ein Verfahren angegeben, um Kartoffeln mittelst Sandstral zu schälen. Die rohen Kartoffeln werden in einem zum Umkippen eingerichteten Trichter *A* der Wirkung des von unten kommenden Sandstrales *b* ausgesetzt und dabei selbstthätig gewendet, so dass sämtliche Partien der Oberfläche der Kartoffeln getroffen werden. Die aus dem Rohre *R* kommende comprimirte Luft nimmt an der Mündung der Düse *D* den aus dem Sandreservoir *B* durch Röhre R^1 herabrieselnden Sand auf und schleudert ihn empor, indem sie dabei die Kartoffeln wie Kugeln in einem Springbrunnen emportreibt und hierbei wendet und dreht. Nach jeder der Operationen, welche sehr schnell vor sich gehen, entleert man den Trichter durch Umkippen, um ihn von neuem zu füllen. (D. P. 35332).

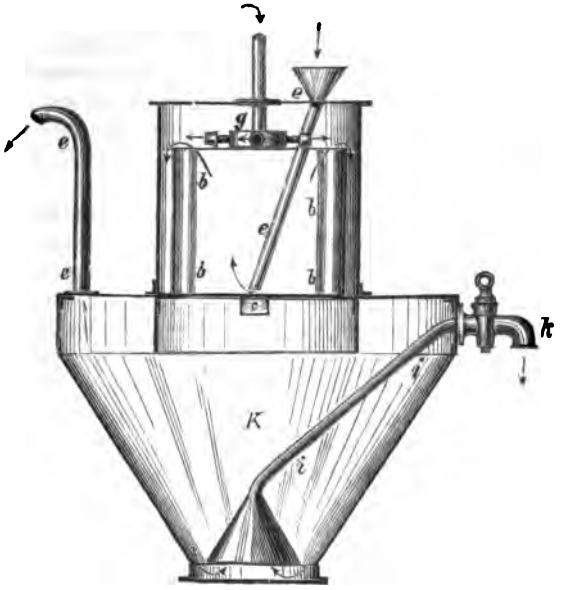
Fig. 160.



Zur Abscheidung des Albumins aus dem Fruchtwasser der Stärkefabriken lässt man nach Marie Moll in Berlin, D. P. 35482, das Fruchtwasser (oder die Albuminlösung) durch das Rohr *e*, Fig. 161, in das innere aus Wellblech hergestellte Gefäss *b* des Apparates gelangen. Dasselbe wird beim Ueberfliessen über den Rand durch directen Dampf, welcher aus einem Dampfverteiler *g* waagerecht ausströmt, auf die zur Fällung des Albumins erforderliche Temperatur erhitzt, fliesst in den Hohlraum zwischen dem äusseren Gefässe und dem Wellblechgefässe herab, indem es dabei unter Gegenstrom-Kühlung sich selbst abkühlt und das frische Fruchtwasser vor-

wärmt, und setzt alsdann in dem unteren kegelförmigen Teile *K* des Apparates das gefällte Albumin ab. Das rückständige Wasser fliesst durch das Ueberlaufrohr *e* in gleicher Höhe mit dem Dampfverteiler ab, während der abgesetzte dünne Albuminbrei in Folge des Gegendruckes der Wassersäule durch Rohr *i* und Hahn *k* abgelassen werden kann.

Fig. 161.



Müller & De-castro construirten eine Centrifuge, um die Stärke und den Kleber, welche im Stärkewasser enthalten sind, voneinander zu trennen. In derselben werden die Stärkepartikelchen infolge des verschiedenen spec. Gew. durch die Centrifugalkraft kräftiger nach auswärts getrieben, als die kleberhaltige Flüssigkeit. Die Stärke legt sich daher am Mantel der Centrifuge an und der Kleber bildet innerhalb des ausgeschiedenen Stärkemantels einen Ring. Die überschüssige Flüssigkeit wird durch eine gebogene Röhre, den sogen. Ausräumer, entfernt. Das Stärkewasser läuft durch ein separates Rohr continuirlich zu. Die Stärke wird entweder durch Ausräumer aus der Trommel geschafft oder trocken durch Oeffnungen im Boden der Trommel abgehoben.

Zur Haltbarmachung hölzerner Quirlbottiche empfiehlt die Z. f. Spiritusind. 1887, 33, dieselben am Schluss der Campagne, nachdem sie vollständig ausgetrocknet sind, mit angewärmter roher Carbolsäure auszustreichen.

Saare empfiehlt, die Wasserbrause über den Schüttelsieben so anzubringen, dass ein in der Längsrichtung liegendes Rohr geschlossen ist und das Wasser nur zuführt, während kreuzförmig darüber zwei Brauserohre liegen, welche nach zwei Seiten spritzen. Auf diese Weise muss das Reibsel viermal unter den Wasserstralen durch und wird vollständiger ausgewaschen. Bei Cylindersieben bewähren sich am besten Axenbrausen, welche $^1/_8$ Schwenkung machen. Bei Bürstencylindern soll das Brauserohr mehr nach der Seite zu stehen, nach welcher die Bürsten sich hinbewegen, weil dort die Hauptansammlung des Reibsels stattfindet. (Z. Spiritusind. 1887, 37.)

Saare stellt durch Versuche fest, dass der Schaum bei der Stärkefabrikation von Eiweisskörpern verursacht wird, die im Fruchtwasser vorhanden sind. Nach dem Entfernen der Eiweisskörper aus dem Fruchtwasser mit Gerbsäure bildete sich selbst bei anhaltendem Schütteln desselben kein bleibender Schaum. (Z. f. Spiritusind. 1887, 53.)

Saare rät beim Gebrauch von Kupferoxydammoniaklösung zum Reinigen der Stärkesiebe Vorsicht an. Am besten ist es, wenn man durch die Siebe directen Dampf gehen lässt, der alle verschleimenden Teile fortschleudert und ausserdem durch seine Hitze die Siebmaschen desinficirt. (Z. f. Spiritusind. 1887, 476.)

Zur Beurteilung des Wassers für Stärkefabrikation stellt Saare Folgendes fest: Das Wasser muss frei sein 1. von darin schwebenden Stoffen, wie organischen Ausscheidungen und Pflanzenresten (Schlammflocken), Eisenoxydhydrat und Algen oder höheren Pilzen, die in trockenem Zustande in der fertigen Waare als Stippen auftreten und die Qualität der Waare herabdrücken; 2. von Gärungserregern, hefenartigen und Spaltpilzen, die die sogen. fliessende Stärke, sowie eine Säuerung verursachen, die selbst durch Auswaschen nicht zu entfernen ist; 3. von Ammoniak und salpetriger Säure, besonders aber von Eisensalzen, die der fertigen Stärke einen gelblichen Schein verleihen und sie dadurch minderwertig machen.

Nach Dafert besteht die Stärke aus: a) Stärkekörpern, wozu er rechnet: 1. Stärkecellulose, nicht genauer untersuchtes Gemenge mindestens zweier chemischer Verbindungen. Sie färbt sich mit Jod braun, ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich, geht aber durch letzteres zum Teil in Granulose über. Diastase ist unwirksam. 2. Granulose. Unter verschiedenen Namen (Amidulin, lösliche Stärke, Amylodextrin etc.) beschrieben, färbt sich mit Jod blau, ist im kalten Wasser fast unlöslich, im kochenden dagegen leicht löslich. Durch Diastase entsteht Dextrin und Zucker. $\alpha_D = +$ 198. Reduction = 0 oder fast 0. 3. Dextrin. In kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Geht durch Diastase in Zucker über. $\alpha_D = +$ 180. Scheint schwaches Reductionsvermögen zu besitzen. b. Zucker. c. Proteinkörpern, Amiden etc. d. Fett. e. Asche. Verf. meint, die Stärke habe gar keine Formel, man solle an Stelle der Chemie der Stärke die der Stärkekörper setzen. (Landw. Jahrb. B. XV, 259 ff.)

Dafert fand in der Stärke von *Panicum miliaceum L. v. candidum glutinosum* eine Art, die sich mit Jod nicht blau, sondern gelbbraun bis rotbraun färbt (Landw. Jahrb. **14.** Bd., 837).

2. Verwertung der Rückstände.

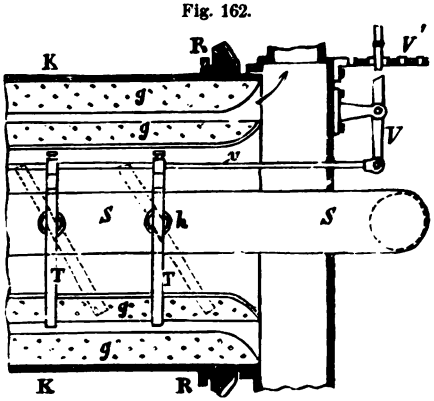
Ueber die Verwertung der Pülpe als Brennmaterial berichtet Saare. Die Pülpe wird mit Wasser angerührt, in Formen gestrichen und getrocknet. Die so erhaltenen Ziegel brennen sehr gut; eine Untersuchung ergab, dass 8 Ctr. Pülpekuchen 1·57 Ctr. Steinkohlen ersetzen. (Z. f. Spiritusind. 1886, 519.)

R. Schütze hat Sauerwässer untersucht. Auf 100 cbcm Sauerwasser bezogen: Acidität $^1/_{10}$ norm. Kalilauge 92—149 cbcm, Verdampfungsrückstand 1·14—5·22 g, Asche 0·4—0·582 g. Er empfiehlt die Sauerwässer mit Kalk zu fällen und das gefällte Material, das reich an Rohprotein ist, an Schweine zu verfüttern, wobei der Knochenmehlzusatz, den man sonst beim Füttern der Weizentreber macht, in Wegfall kommen kann. Eine Untersuchung der Kalkfällungen ergab: Gesamtmenge des aus 1 Liter Gefälltem 7·25—8·5 g, Wasser 6·96—9·88 Proc., neutraler phosphorsaurer Kalk 26·61—35·09 Proc., Rohprotein 8.69—33·85 Proc., stickstofffreie organische Substanz 5·87—33·08 Proc., Asche nach Abzug des phosphorsauren Kalkes 8·56—19·04 Proc.

Derselbe untersuchte auch Stärketreber aus einer Stärkefabrik in Halle a. S. Die Untersuchung zweier Proben ergab in Prcc.: Wasser 74·69 (68·07), Stärke 11·08 (7·39), Rohprotein 3·94 (4·35), Rohfett 1·25, Rohfaser 10·35 (3·14), stickstofffreie Substanz 15·33, Asche 0·35 (0·38), Acidität in cbcm $^1/_{10}$ N. Kalilauge 17·7 (19·4). Verf. fand ferner, dass die abgepressten Treber sich durch Vermengen mit etwa 2 Proc. Viehsalz conserviren lassen.

Bei den Trockencylindern für Abfälle aus Brauereien, Stärke- und Glucosefabriken von Fr. W. Wissebrock in New-York durchläuft das Trockengut einen innen mit Rührleisten g besetzten horizontal auf Gleitrollen B rotirenden Cylinder K, während ihm heisse Luft entgegenströmt. Durch den Trockencylinder führt axial ein weites Luftzuführungsrohr S mit Hohlzapfen A, welche halbrunden hohlen perforirten Flügeln T als Achse dienen, durch welche sich die heisse Luft im Trockengute verteilt. Die Flügel sind oben durch eine Zugstange v mit einem durch Zahnstange V^1 verstellbaren Hebel V verbunden, mittelst dessen sie, je nachdem das Material den Cylinder rascher oder langsamer durchlaufen soll, geneigt werden. (D. P. 34950.)

Fig. 162.



B. Stärkezucker.

I. Fabrikation.

Zur Darstellung von Traubenzucker aus Topinambur behandeln Champy & Fils die zerkleinerte Topinamburknolle oder deren Saft in einer Batterie von heizbaren unter einander communicirenden Gefässen bei Siedehitze mit gasförmiger schwefliger Säure. Hierdurch wird das in dem Safte enthaltene Laevulin und Inulin in Traubenzucker übergeführt und der Saft entfärbt. Nach Beendigung der Reaction wird die überschüssige schweflige Säure durch Dampf ausgetrieben, und, falls die Lösung zu Traubenzucker eingedickt

werden soll, die geringe Menge Schwefelsäure, welche sich aus der schwefligen Säure gebildet hat, durch Baryumcarbonat entfernt. (D. P. 35825.)

Alfred Seiberlich in Riga und Alex. Trampendach[1]) in Mitau verwenden zur Herstellung von krystallisirtem, wasserfreiem Traubenzucker zur Beschleunigung der Verzuckerung der Stärke statt der bisher gebräuchlichen Schwefelsäure mit ganz geringem Salpeterzusatz ausschliesslich Salpetersäure in einer Menge von $^1/_2$ Proc. auf lufttrockene Stärke bezogen. Die mit Kreide neutralisirte Zuckerlösung wird dann mit kohlensaurem Natron oder Kali im Ueberschusse bis zur ausgeprägt alkalischen Reaction versetzt, wonach der Zucker nicht wie aus nur eben neutralisirten Säften in kleinen verfilzten, schlecht centrifugirbaren Nadeln, sondern in einzelnen, gut ausgebildeten Krystallen krystallisirt. (D. P. 37236).

Müller-Thurgau fand, dass die süssen Kartoffeln neben Glucose noch Rohrzucker enthalten, denn nach der Inversion mit Salzsäure ist das Reductionsvermögen in Bezug auf Kupfersalzlösung grösser, als vorher, und nach derselben ist die Lösung optisch linksdrehend, während sie vorher rechtsdrehend war. Ferner gelang es, die fragliche Zuckerart durch Invertin in direct reducirenden Zucker umzuwandeln, eine Eigenschaft, die nur dem Rohrzucker zukommt. Dextrin war in süssen Kartoffeln nicht nachweisbar. (Landw. Jahrb. **14**, 909).

Stutzer in Bonn teilt in der Landw. Presse 1886 No. 67 seine Ansichten über die nach dem Patent Dubrunfant-Cuisinier erzeugte Maltose[2]) und Maltosesyrupe betreffs ihrer Verwendung als Nahrungsmittel und zur Bierbereitung, sowie über den Einfluss der Maltosefabrikation auf die Verwertung deutscher Gerste mit. Der Feldzug gegen Einführung der Maltosefabrikate aus Mais und Reis in die Bierbrauerei ist hauptsächlich von Brauereien eingeleitet, die eigne, kostspielige Mälzereien angelegt haben. Diese werden entwertet, während die kleineren Brauereien das Rohmaterial nach Einführung der Maltosefabrikate um ca. 40 Proc. billiger beziehen können. In Bezug auf die Verwendung der Maltosefabrikate als Nahrungsmittel wird bemerkt, dass dieselbe zweifelsohne keine gesundheitsschädlichen Stoffe enthalten. Nach Ansicht französischer Physiologen wird Maltosezucker sogar schneller resorbirt als Rübenzucker, die in den Maltosesyrupen vorhandenen Dextrine sind leichter verdaulich als die mit Säure aus Stärke gebildeten. Ausserdem enthält der Syrup noch Eiweiss, Peptone und Amide und an mineralischen Bestandteilen besonders phosphorsaures Kalium. Bei Untersuchungen von Maltosebieren konnten weder in Bezug auf Geschmack noch in der chemischen Zusammensetzung und dem Nährstoffgehalt gegenüber reinem Gerstenbier Unterschiede festgestellt werden. In Bezug auf die Verwertung deutscher Gerste ist zu bemerken, dass die Maltosefabrikanten der ausländischen Gerste nicht bedürfen; sie werden im Gegenteil darauf sehen müssen, eine proteinreiche, viel diastatisches Ferment erzeugende deutsche Gerste zu erhalten. Ein grosser Teil der ausländischen Gerste würde infolge Einführung der Maltosefabrikation durch in Deutschland producirte ersetzt werden können.

[1]) Techn.-ch[illegible] 3. 295. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 286.

Statistik.

1. Production von Stärkezucker im Deutschen Zollgebiet für das Campagnejahr 1885/86.

Verwaltungsbezirke, in denen sich Stärkezuckerfabriken befanden	Zahl der Stärkezuckerfabriken	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke				Menge des gewonnenen Stärkezuckers			Durchschnittl. Verkaufspreis für 100 kg		
		Selbstfabricirte Stärke		angekaufte Stärke		Stärkezucker in fester Form 100 kg	Stärkezucker-Syrup 100 kg	Ausserdem Couleur 100 kg	Stärkezucker in fester Form ℳ	Stärkezucker-Syrup ℳ	Couleur ℳ
		nasse 100 kg	trockene 100 kg	nasse 100 kg	trockene 100 kg						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I. Preussen:											
Prov. Brandenburg	17[1]	142 921	14 294	344 365	5 825	96 850	200 209	10 000	20·8	20·3	29·0
„ Pommern . .	3[2]	325	—	—	—	—	152	—	—	30·0	—
„ Posen	1	—	—	44 250	—	150	23 210	2 442	18·0	17·5	25·0
„ Schlesien . .	4	5 512	26 096	5 820	3 163	2 971	32 940	652	17·7	17·5	27·6
„ Sachsen . . .	4	9 880	—	6 200	1 661	—	8 617	3 150	—	19·6	28·0
„ Rheinland . .	2	6 875	—	—	—	5 000	—	—	20·0	—	—
Summa I	31[3]	165 513	40 390	400 635	10 649	104 971	265 128	16 244	20·7	19·7	28·0
II. Baden	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III. Hessen	1	3 000	—	5 000	1 000	6 000	—	—	20·0	—	—
IV. Mecklenburg . . .	1	—	—	—	300	—	300	—	—	—	—
V. Braunschweig . .	1	875	—	—	—	—	500	—	—	23·0	—
VI. Elsass-Lothring..	3	10 687	—	290	2 990	2 218	6 479	—	23·2	26·0	—
Zusamm. i. Zollgebiet	38[4]	180 075	40 390	405 925	14 939	113 189	272 407	16 244	20·7	19·9	28·0
Im Campagnejahr 1884/85	41[5]	159 211	30 167	341 560	32 103	107 740	221 209	13 500	23·6	22·7	30·3
Mithin { mehr . .	—	20 864	10 223	64 365	—	5 448	51 198	2 744	—	—	—
1885/86 { weniger .	3	—	—	—	17 164	—	—	—	2·9	2·8	2·3

[1]) Darunter 6 inactiv. [2]) Darunter 2 inactiv. [3]) Darunter 8 inactiv. [4]) Darunter 8 inactiv. [5]) Darunter 8 inactiv.

2. Ausfuhr von Stärke und Stärkefabrikaten aus dem Deutschen Zollgebiete im Jahre 1886.

Es wurden ausgeführt:

nach	Kartoffelstärke und Kartoffelmehl D.-Ctr.	Andere Stärke, Kraftmehl, Puder, Arrowroot D.-Ctr.	Stärkegummi (Dextrin) D.-Ctr.	Stärkezucker und Stärkesyrup D.-Ctr.
Bremen	584	820	233	385
Hamburg-Altona	286 023	5 571	32 874	119 242
den übrigen Zollausschlüssen	—	5	1	—
Belgien	1 295	140	165	6
Dänemark	22 304	233	1 450	1 662
Frankreich	187	3 851	1 696	1
Grossbritannien	46 999	1 089	3 293	105 023
Italien	11 408	861	695	—
den Niederlanden	6 363	420	208	371
Norwegen	4 474	57	29	103
Oesterreich-Ungarn	159	558	7 864	82
Russland	1 109	305	175	62
Schweden	2 353	292	478	862
der Schweiz	9 002	2 906	3 030	2 338
Spanien	5 428	14	301	4 116
den Vereinigten Staaten von Nordamerika	391	3	16 274	6 720
den übrigen Ländern bezw. nicht ermittelt	6	97	41	149
Zusammen 1886	398 085	17 353	68 807	241 082
Dagegen 1885	312 087	17 489	46 566	249 011

3. Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886		im Jahre 1885	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Stärke, Kraftmehl, Puder Arrowroot	9 947	415 686	12 669	329 576

W. Windisch.

Anhang.

Stärke und Stärkezucker in den Vereinigten Staaten.

W. Durvea (Ver. St. P. 340705 vom 27. April 1886). Gewinnung der feinen Abfälle der Maisstärkefabriken. Erfinder sammelt die alkalischen Abwässer und schlägt mit geeigneten Säuren die Eiweissstoffe nieder.

J. C. Schuman (Ver. St. P. 341282 vom 4. Mai 1886) dämpft Mais kurze Zeit, entfernt auf Disintegratoren Schale und Keim und mahlt die von neuem eingeweichten Grützen zu feinster Milch.

F. Dorsey (Ver. St. P. 343163 vom 8. Juni 1886) Präservirung von Maismehl und ähnlichen Substanzen. Das Princip der Erfindung besteht darin, dass man die mehlartigen Körper einem hohen Drucke, 2—5000 Pfund,

aussetzt und dadurch das Fett an die Oberfläche treibt. Hier oxydirt es sich bald und bildet eine undurchdringliche Schutzdecke für den inneren Kern.

J. Case. (Ver. St. P. 344246 vom 22. Juni 1886) Fabrikation von Maismehl. Mais wird auf Walzenmühlen gebrochen und Keim und Schale nach und nach entfernt.

Th. Jacobs und J. Lockwood. (Ver. St. P. 344275 vom 22. Juni 1886) Maisölkuchen. Maiskeime werden in hydraulischen Pressen unter Erwärmen gepresst.

J. C. Schuman (Ver. St. P. 344410 vom 29. Juni 1886). Trocknen von Stärke und ähnlichen Substanzen. Feuchte Stärke wird mit einem Sprühapparate fein zerteilt und dann in einem Luftstrom getrocknet und fortbewegt. In den Patenten 344411 und 344412 beansprucht derselbe Erfinder diese Trockenmethode auch zur Darstellung getrockneter Abfälle in den Stärkefabriken.

E. E. Duryea (Ver. St. P. 345417 vom 13. Juli 1886). Anstatt die Stärke auf den Rinnen aufzuschaufeln, wird vorgeschlagen, dieselbe mit einem Rührwerk zu verflüssigen.

W. F. Birge. (Ver. St. P. 345409 vom 13. Juli 1886). Mais wird eingeweicht, gemahlen und dann in Suspension unter Druck desintegrirt, um so eine völlige Zerreissung der Zellen zu erzielen.

J. C. Schuman (Ver. St. P. 345926 vom 20. Juli 1886). Um die Stärkefabrikation mit der der grossen Maisgrützen — *Hominy* genannt — zu verbinden, weicht der Erfinder den Mais so lange in warmem Wasser ein, bis die weichen Teile genügend vollgesogen sind. Dann trocknet er die Masse und trennt durch Mahlen in drei Teile: Schale, Mehl und hornige Grützen.

G. Luthy (Ver. St. P. 346820 vom 3. August 1886). Die verschiedenen Waschwässer der Stärkefabriken werden anstatt selbständig verarbeitet mit der ursprünglichen Milch vereinigt. Diese Methode ist nicht neu.

J. C. Schuman (Ver. St. P. 346320 vom 27. Juli 1886). Desintegrator zum Zerkleinern von Getreide. Bei den gewöhnlichen Desintegratoren füllen sich oft die Zwischenräume zwischen den Messern derart auf, dass die Maschine das Gleichgewicht verliert, was bei der ungeheuren Schnelligkeit immer üble Folgen hat. Um dieses zu vermeiden, werden seitliche Oeffnungen zum selbstthätigen Entleeren des Mahlgutes angebracht.

P. H. Grimm. (Ver. St. P. 358974 vom 8. März 1887). Um die im Patent 296000 [1]) erwähnten Walzen arbeitsfähiger zu machen, vergrössert G. den Durchmesser derselben und construirt Presscylinder.

Davenport Ja. P. Radenhausen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 279.

XXIX. Wein.

1. Die Rebe.

Neue Reben: Morillet in La Trouche bei Grenoble erzog *Vitis japonica crassifolia* aus Originalsamen. Die Pflanze soll sich durch prachtvolles Laub und üppige Vegetation auszeichnen, dabei auch winterhart sein. (Weinl. 18, 189.)

Ueber die cochinchinesische Knollenrebe *Vitis Martini*[1]) finden sich Mitteilungen in der Weinlaube 18, 427 f.

Als eine neue, in Brasilien einheimische Rebe, wird *Vitis pterophora Baker* angeführt. (Weinl. 18, 452.)

R. Doléne berichtet über eine im Wippacherthal in Krain ziemlich stark verbreitete Rebe *Gerganja*, welche durch die Frühjahrsfröste nicht leidet und einen starken, goldgelben Wein liefert (l. c. 85, f.)

E. Mach bringt eine Zusammenstellung der wichtigsten amerikanischen Rebsorten nach Millardet. (l. c. 61, 75 u. 86.)

In Ungarn angebaute Sämlinge von zwei chinesischen Rebsorten, *Vitis Romaneti* und *Spinovitis Davidi* überwinterten gut, jedoch trat die Phylloxera an ihren Wurzeln in sehr grosser Menge auf. Ebenso wurden Sämlinge von Kaschmirer Rebsorten von der Phylloxera stark angegriffen. (l. c. 320.)

Als eine neue frühe Gutedelsorte wird *Chasselas Dupont* genannt. (Weinl. 18, 188.)

Bodenbearbeitung und Düngung: Die Anlage von Weingärten in schweren Lehm- und Lehmsandböden bespricht R. Doléne. (Weinl. 18, 265. — Ueber in Baden ausgeführte Düngungsversuche an Reben. (l. c. 136.)

K. H. Steuffer hat in kalkreichem Boden Versuche mit phosphorsaurem Kali als Dünger zu Gemüsen, Reben und Bäumen gemacht und sehr befriedigende Resultate erhalten. (l. c. 283.)

Erziehung: Mitteilungen über Untersuchungen, welche Dr. Müller-Thurgau über die Laubarbeiten in den Weinbergen angestellt hat, bringt die Weinl. 18, 127.

Babo giebt Anweisungen zur Erziehung von Rebspalieren an Wänden. (l. c. 277.) — Ueber ein Verfahren, um von Sämlingen bald Trauben zu erzielen. (l. c. 339.) — Ueber die Resultate von Versuchen über das Veredeln von Schnittreben berichtet Babo. (l. c. 361, f.)

Ueber Sandweingärten, Anwendung von Schwefelkohlenstoff und die Cultur amerikanischer Reben in Frankreich berichtet Molnar. Derselbe kommt zu folgenden Schlüssen: Vor allem Aufrechterhaltung der erträgnisreicheren Weingärten durch das Culturverfahren mit Schwefelkohlenstoff. An die Stelle der zu Grunde gegangenen und im zu Grunde gehen begriffenen Weingärten pflanze man amerikanische und zwar directen Ertrag liefernde Sorten. Nebenbei versuche man die Vered-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 295.

lung der besseren Sorten durch das Schäften auf *Riparia*, *Vialla* oder in steinigem Boden auf *Rupestris*. (Weinl. **19**, 91 ff. u. 102 f.)

v. Babo empfiehlt als Schutz gegen Maifröste ein langes Anschneiden und Freibewegenlassen der Tragreben. (Weinl. **18**, S. 253 ff.)

Ueber diejenigen Traubensorten, welche in der Umgebung von Paris und im Norden Frankreichs zur Anzucht als Tafeltrauben zu empfehlen sind, finden sich Mitteilungen in Weinl. **18**, 267 f.)

Ueber die Resultate von Versuchen über das Veredeln von Schnittreben berichtet v. Babo. (Weinl. **18**, 361 ff.)

Ueber ein Verfahren bei Rebensämlingen das Fruchttragen zu beschleunigen, macht J. A. Hardy Mitteilungen. (Weinl. **18**, 421 ff.)

Im Canton Genf sollen mit cantonaler und Bundesunterstützung Rebschulen amerikanischer Reben angelegt werden. (Weinl. **19**, 8.)

Nach einer Mitteilung des Kelleramtes des Stiftes Klosterneuburg waren die im Vorjahre bezogenen amerikanischen Schnittreben zwar im allgemeinen sehr kräftig gewachsen, beim Ausgraben aus der Rebschule zeigte sich jedoch fast die Hälfte ohne Wurzelentwickelung. Weiter aus einander gesetzte Pflanzungen an anderen Orten lieferten bessere Resultate. (Weinl. **19**, 17.)

W. Rasch stellt schon seit vielen Jahren Versuche an, die den Zweck verfolgen, durch Bastardirung neue, widerstehende Rebsorten aus Samen zu züchten. Von seinen vielfachen Hybridirungen zwischen der reblauswiderständigen York Madeira mit Viniferasorten hat ein Exemplar, welches aus einer 1881 zwischen York Madeira und weissem Gutedel hybridirten Blüte entstanden ist, im Jahre 1886 auf jedem Auge der Bogrebe zwei schöne Trauben, also im ganzen etwa 20 Trauben getragen. Die Trauben zeichnen sich durch verschiedene Eigenschaften vorteilhaft aus, so dass die Anbauwürdigkeit dieser Sorte garantirt sein würde, wenn der Sämling die Widerstandsfähigkeit gegen die Reblaus geerbt hat. Zur Entscheidung dieser Frage sind geeignete Versuche im Gange. (Weinl. **19**, 73 f.)

Mitteilungen über das Imprägniren der Rebpfähle finden sich (Weinl. **19**, 74, 88 und 97 f.)

Ueber die kriechenden Reben (*culture en chaintres*) wird auf Grund der Schrift von F. W. Koch[1]) berichtet. (Weinl. **19**, 99 f.)

Feinde der Rebe: Reblaus. Innerhalb Deutschlands sind während des Jahres 1886 sowol im unteren Ahrthale, wie in der Umgebung der rechtsrheinischen Linz-Ockenfelser Herde wiederum mehrere kleinere Infectionsstätten aufgefunden worden. Dieselben blieben indess nicht nur an Zahl, wie an Gesamtgrösse erheblich hinter den im Vorjahre ermittelten Herden zurück, sondern sie beschränkten sich auch im wesentlichen auf diejenigen Gemeinden, in welchen die am frühesten aufgetretenen Hauptherde sich befinden. Die auf dem rechten Rheinufer in der Gemarkung Leubsdorf fernerhin neu entdeckten zwei kleinen Herde dürfen wohl auch

[1]) Kriechende Reben als beste Erziehungsart für billige Weingewinnung. Trier. 1887. Verlag von Heinr. Stephanus.

als Ausläufer der grossen Linz-Ockenfelser Infection angesehen werden. Weiter wurden in Württemberg und in Elsass-Lothringen Reblausherde entdeckt.

In Frankreich wurde die Reblaus während des Jahres 1885 neu ermittelt in den Arrondissements von Sancerre (Cher), Bressuire (Deux-Sèvres), Cholet (Maine et Loire), Besançon (Doubs), Gex (Ain), Donnemarie (Canton de Vôsges) und Montereau (Canton de Seine-et-Marne), Saint-Julien (Haute-Savoie). Die Oberfläche der von der Reblaus gänzlich zerstörten Weinberge fährt fort zu wachsen. 1886 wurden in Frankreich neue Infectionen u. a. aufgefunden in den Gemeinden Gorbio, Luceram, Falicon und Broc. In Algier hat sich das Insect im Jahre 1886 in den beiden Departements Oran und Constantine ausgebreitet.

In Spanien hat die Reblaus 1885 im District von Rosas so verheerend gewirkt, dass der Verlust auf $^4/_5$ des gesamten dortigen Rebengebietes geschätzt wird. In der Provinz Malaga hat die Reblaus ebenfalls eine bedeutende Verbreitung gefunden. Auch im District von Adra ist das Insect aufgetreten. Auch in Portugal haben die Verwüstungen durch die Reblaus zugenommen (1885).

In der Schweiz wurden 1885 neue Herde gefunden in den Cantonen Neuenburg, Genf und 1886 in Waadt und Zürich.

Auch in Italien hat die Reblauskrankheit 1885 bedeutende Fortschritte gemacht und zwar sowol auf Sicilien, wie auf dem Festlande. Im Jahre 1886 hat sich die Lage in Italien noch verschlimmert durch die Auffindung beträchtlicher Herde in den Provinzen Siracusa und Novara. Auch in der Provinz Como hat eine weitere Ausdehnung des Uebels stattgefunden.

Auch in Oesterreich und Ungarn gewann die Seuche an Verbreitung. Die 1886 aus Kroatien und Slavonien eingegangenen Nachrichten lassen mehr als die Hälfte der dortigen Weinpflanzungen als gefährdet erscheinen.

In Rumänien hat die Reblauskrankheit insbesondere bei Plaeschti ein sehr ausgedehntes Gebiet ergriffen. — In der Türkei ist das Insect 1885 auch auf der europäischen Seite in den Weinbergen von Maslak aufgetreten. Desgleichen in den Weinbergen von Kisil-Toprak und Phener-Bachtsche. — In Russland wurde 1886 die Reblaus auf einem Gute in Bessarabien gefunden. — Aus der Capcolonie wird das Auftreten des Insectes in den Weingärten von Mowbray, Rondebosch und Moddergat gemeldet. — (Neunte Denkschrift betreffend die Bekämpfung der Reblauskrankheit 1886/87). Die Reblaus wurde auch in den Weinbergen der westlichen Ausläufer des Siebenbürger Erzgebirges nachgewiesen (Weinl. **19**, 16).

In der Provinz Geelon in Australien ist die Phylloxera verheerend aufgetreten (Weinl. **18**, 367).

A. L. Donnadieu zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass das von den Geschlechtstieren abstammende Ei der Phylloxera allein als

Mittel zur Verbreitung, nicht aber zur Auffrischung der Art anzusehen sei. Er schlägt vor, dieses Ei nicht wie bisher als Winterei, sondern als Invasions-Ei zu bezeichnen. Die wirklich den Winter überdauernden Eier entstammen nach ihm nur der Gallenform, deren Geflügelte stets viel später, als die Geflügelten der Wurzelform auftreten sollen (C. r. 1887. I. 836).

Ueber die Lage der verlausten Weinberge in der Charente-inferieure berichtet Menudier (Weinl. **18**, 7).

Ueber die Verbreitung und Bekämpfung der Reblaus in Oesterreich finden sich Mitteilungen u. a. in der Weinl. **18**, 237, 341, 389, 533, 572, 590, 602; in Ungarn: Weinl. **18**, 90, 294, 332, 367, 473, 486, 572, 582; in der Schweiz: Weinl. **18**, 90, 294, 354, 415, 486, 583. — Bericht über die Thätigkeit der ungarischen Landes-Phylloxera-Versuchsstation im Jahre 1884 wird erstattet in der Weinl. **18**, 198, 208, 246, 259, 281, 294, 305, 319.

Andere tierische Schädlinge: Mitteilungen betreffend die Vertilgung des Sauerwurms wurden gemacht von Nessler, Zweifler, von Joeden und Ott (Weinl. **19**, 5) und von Fr. W. Koch (der Heu- und Sauerwurm etc. Trier 1886.)

F. Boscarolli empfiehlt zur möglichsten Verminderung des Schadens, welchen die Ackereulenraupe anzurichten im Stande ist, dort, wo dieselbe massenhaft vorkommt, das Unkraut in den Weinbergen bis Mitte Mai stehen zu lassen, damit die Raupen an letzterem ihre Nahrung suchen. (Weinl. **18**, 244.)

J. Schlamp empfiehlt die Bekämpfung des Heu- oder Sauerwurms durch Schwefeln der Reben. (Weinl. **18**, 163 u. 271.)

In der Gemeinde Villanders (Tirol) gelang es durch Einsammeln der Käfer und Blattwickel des Rebenstechers (*Rhynchites betuleti* 428200 Käfer und 4097000 Eier zu vertilgen und auf diese Weise des Schädlings Herr zu werden. (Weinl. **18**, 333.)

R. Antunovic und Foretic bekämpfen den Sauerwurm durch Ausbürsten der Trauben. (Weinl. **18**, 352 f.)

J. Moritz teilt einige Beobachtungen über den Springwurmwickler (*Pyralis vitana*) mit. (Weinb. u. Weinh. 1886, 203.)

F. v. Thümen berichtet über einen neuen, zur Familie der Gallwespen gehörenden, von Paolo Magretti beobachteten Parasiten der Rebwurzeln. (Weinl. **18**, 115 f.)

Pflanzliche Schädlinge: Ueber die Bekämpfung der *Peronospora vitic*, sowie über den Einfluss namentlich der kupferhaltigen Bekämpfungsmittel auf den Wein, wurden auch 1886 zahlreiche Versuche in verschiedenen Ländern angestellt. Die von Frühauf, Ravizza, Gayon, Millardet u. A. ausgeführten Analysen der fraglichen Weine, ergaben in denselben nur so geringe Mengen von Kupfer, dass ein schädlicher Einfluss desselben auf die Gesundheit ausgeschlossen erscheint. Zur Verteilung der Flüssigkeiten auf die Reben wird die von G. Ferolli in Triest hergestellte Pumpe Garolla empfohlen. (Weinl. **19**, 37 f.)

J. Descloizeaux bespricht einige Mittel zur Bekämpfung der *Peronospora vitic.* (Le moniteur vinicole 1887, 101.)

Joh. Brückl warnt auf Grund eigener Erfahrungen vor der Verwendung des Schnittholzes von peronosporakranken Reben. (Weinl. **19**, 64.)

Nach F. v. Thümen sind die verschiedenen Löcherschwämme (*Polyporus*) als nicht zu unterschätzende Rebenschädiger anzusehen. (Weinl. **18**, 229 ff.)

In Conegliano fand eine internationale Ausstellung von Geräten zur Bekämpfung der *Peronospora* statt. Bezüglich des Näheren siehe Weinl. **18**, 181 ff.

Einen Bespritzungsapparat gegen *Peronospora* für kleine Weingartenbesitzer und niedere Rebenerziehungen beschreibt R. Dolenc. (Weinl. **18**, 338.)

Von E. Rathay wurde gezeigt, dass als Ursache der „Lederbeeren" die Peronospora anzusehen sei. Die Gebilde, welche v. Thümen als die Sporen eines angeblich neuen Pilzes, *Acladium interaneum*, beschrieb, seien nichts Anderes, als die Peronospora-Haustorien. Weinl. **18**, 424 u. 519.)

Zur Bekämpfung der *Anthracnose* empfiehlt Pulliat die Reben gleich nach dem Schnitte mit einer Eisenvitriollösung zu behandeln (Weinl. **18**, 427.)

Th. Graf de La Tour stellte in grösserem Maasstabe (mit 300000 Reben) Versuche an zur Bekämpfung der Peronospora. Bei zweimaliger Bespritzung mit 3 proc. Kupfervitriollösung, vermischt mit etwas Kalk, wurde das ganze Laub der Reben vollkommen erhalten. Weder bei Verfütterung mit 3 proc. Kupfervitriollösung besprengten Grases an Tiere, noch durch den Genuss der behandelten Trauben traten schädliche Wirkungen hervor. (Weinl. **18**, 505 f.)

Derselbe Verfasser teilt die Analyse der aus den behandelten Reben gewonnenen Weine mit, deren Kupfergehalt zwischen 0·00002 und 0·00026 gr pro Liter schwankte. (Weinl. **18**, 519.)

Versuche über „Fungivore" als Mittel gegen *Oïdium Tuck.* wurden von der pflanzen-physiologischen Versuchs-Anstalt zu Karlsruhe ausgeführt. (Weinl. **18**, 525.)

In den Weingärten der Vendée beobachtete Prillieux eine Krankheit an den Reben, welche er als durch *Coniothyrium Diplodiella Sacc.* verursacht erkannte. (Weinl. **18**, 579.)

Verschiedene Mitteilungen über die Gelbsucht der Reben und die *Peronospora vitic.* finden sich in: „La vigne française" 1887, 82.

La Roque Aynier bezeichnet die Gelbsucht als dasjenige Uebel, welches am meisten die Anpassung der amerikanischen Reben in Europa hindert. (La vigne française 1887, 81.)

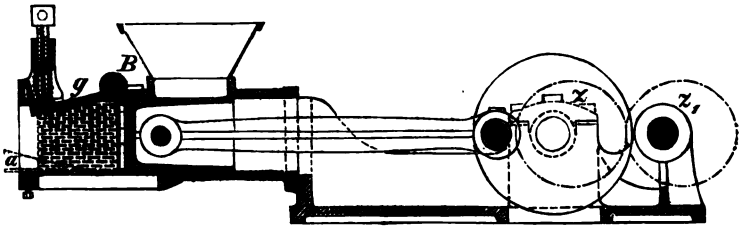
Briosi beobachtete das Auftreten von *Peronospora viticola* an den Traubenbeeren in mehreren Orten am Po. (Weinl. **18**, 404.)

R. Dolénc beschreibt einen einfachen Bespritzungsapparat gegen *Peronospora viticola* für kleine Weingartenbesitzer und niedere Rebenerziehungen. (l. c. 338.)

2. Most.

Bei der Kolbenpresse zum Auspressen von Früchten von Max Hecking in Dortmund ist die Grösse der Austrittsöffnung für das Pressgut veränderlich, sowol durch den in der Längsrichtung verstellbaren Keil *a*, als auch

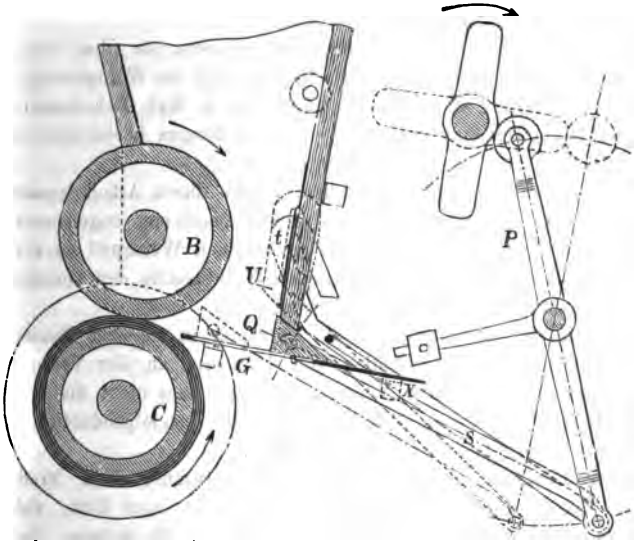
Fig. 163.



durch die mittelst Federdruckes oder Gewichte belastete und um den Bolzen *B* schwingende Klappe *g*. Die Bewegung des Kolbens erfolgt unter Anwendung von unrunden Zahnrädern *s* und s^1 auf eine solche Weise, dass der Kolben während der Druckzeit langsam fortschreitet, um der in dem Pressgut enthaltenen Feuchtigkeit Zeit zum Austritt zu lassen. (D. P. 35371.)

Bei der Walzenpresse für Trauben etc. von Albert Huguet in Paris. (D. P. 33913) sind die beiden Walzen *CB* in verschiedenen senkrechten Ebenen angeordnet, um das Herabfliessen des Saftes zu erleichtern. Die eine, *C*,

Fig. 164.



hat eine elastische Oberfläche, damit die Kerne, Kämme u. s. w. nicht zerquetscht werden. Der Abstand kann mittelst Federn und Druckschrauben

nach Belieben geregelt werden. Die Anordnung des oben mit schräger Fläche und unten mit einem Reinigungskamm für den Rost *G* versehenen Schubstückes *Q* in Verbindung mit den Zugstangen *S* und dem Schwunghebel *P* hat den Zweck, die Früchte in beständiger Aufeinanderfolge zwischen die Walzen zu schieben, wobei sich die mit den Führungsrollen *t* versehene und durch die Hebel *X* bewegte Schieberplatte *U* bei der Zurückbewegung des Schubstückes *Q* gegen dessen schräge Fläche legt, um jederzeit einen dichten Abschluss des Rumpfes während der Hin- und Herbewegung des Schubstückes zu erzielen und dasselbe abzustreichen.

Durch Reitlechner ausgeführte zahlreiche Mostanalysen teilt von Babo mit (Weinl. **18**, 517); Analysen von Siebenbürger Mosten finden sich in der Weinlaube **18**, 533; von Schweizer Mosten l. c. 546; von Rheingauer Mosten l. c. 557; von ungarischen Mosten (Weinl. **18**, 604).

Ueber condensirten Traubenmost und seine Verwendung in Californien hat Hilgard Versuche angestellt. (Weinl. **18**, 441.)

J. Moritz bestimmte in 60 Rheingauer Mosten den Zucker- und Säuregehalt. (Weinbau und Weinhandel 1886. 383.)

E. Mach berichtet über die Grösse des Ertrages, sowie über den Gehalt der 1886 in der landwirtschaftlichen Landesanstalt zu S. Michele erzielten Moste an Zucker und Säure. (Weinl. **19**, 89 f.)

3. Wein.

Weinbereitung und -Behandlung. Ueber die Bereitung des Bitterweins (Wermutwein) Weinl. **18**, 226).

Müller-Thurgau stellte Versuche im grossen an über den Einfluss der Temperatur, des Lüftens und Entschäumens auf die Weingärung. (Weinl. **18**, 138. — Daselbst nach dem Jahresbericht d. Kgl. Lehranstalt f. Obst- und Weinbau in Geisenheim a. Rh.) Auch J. Moritz beobachtete den Einfluss der Temperatur auf die Mostgärung. (l. c.)

L. Weigert empfiehlt bei Weinen, welche durch Alkoholzusatz stumm d. h. gärungsunfähig gemacht werden sollen, fuselfreien sogenannten Industriesprit und nicht durch Destillation gewonnenen Weinsprit zu verwenden, da letzterer durch die in ihm enthaltenen Weinfuselöle den Geschmack des Weins in unerwünschter Weise beeinflussen soll.

Ordonneau's[1]) Behauptungen erklärt W. für in mancher Hinsicht nicht ganz stichhaltig, insofern nämlich von letzterem an der Versuchsstation zu Klosterneuburg angestellte Versuche ergaben, dass nicht die Hefe allein, sondern auch die gärende Flüssigkeit für die Fuselölproduction während der Gärung maassgebend ist. (Weinl. **19**, 4.)

Nach Müller-Thurgau ist die Bernsteinsäure kein Product der Gärung. Ein Product der inneren Zersetzung ist auch Fett, welches im Verhältnis von 1 g auf 10 Liter Wein vorkommt. Essigsäure hindert die Gärung.[2]) Höherer Stickstoffgehalt im Moste befördert die Gärung. Als

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 301. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 319.

Mittel, einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Gärung auszuüben, werden von M.-Th. angegeben:

1. Die Zufuhr von Luft, namentlich auch bei schleimigen und Essigsäure enthaltenden Weinen. Die Lüftung selbst muss bei verhältnismässig niedriger Temperatur stattfinden.

2. Die Vermehrung der Hefepilze. Zu diesem Zwecke soll man bei der Ernte nicht gleich keltern, sondern die Maische einige Zeit stehen lassen und durcheinanderarbeiten, damit die den Weinbeeren anhaftenden Hefezellen sich gehörig vermehren können. Unter Umständen empfiehlt sich auch ein Hefezusatz.

3. Das Aufrühren der Hefe.

4. Zweckmässige Temperatur des Gärkellers, da die Weingärung nach M.-Th's. Untersuchungen am besten bei einer Temperatur von + 15 bis 25° C. verläuft. (Weinl. **19**, 4.)

Ueber das Schönen der Weine und die Herstellung der Flaschenweine werden von F. S. einige praktische Winke gegeben. (Weinl. **19**, 7.)

Eine von Fraser in San Francisco angegebene Vorrichtung zur Behandlung von Weinen mit Inductions-Elektricität besteht aus Drahtspiralen, welche das Gefäss mit dem Wein umhüllen oder in dasselbe eingestellt werden. Dadurch, dass Inductions-Elektricität durch dieselben geleitet wird, soll den Getränken die Eigenschaft alter abgelagerter Spirituosen erteilt werden. (D. P. 38148.)

Um braune Weine licht zu machen, empfiehlt W. in erster Linie ein entsprechendes Aufschwefeln mit sofort folgender kräftiger Schönung oder das Versetzen der fraglichen Weine mit gesunder Jungweinhefe. (Weinl. **19**, 8.)

Der Mailänder Gesundheitsrat hat den Handel mit Wein, Bier etc., welche Salicylsäure enthalten, vom 1. Juli 1887 ab verboten. (Weinl. **19**, 43. Das. nach „Allg. Wein-Revue.)

Nach Nessler ist die Haltbarkeit eines Weines am grössten, wenn es gelingt, ihn unmittelbar nach Beendigung der Gärung von der Hefe abzulassen. (Weinl. **19**, 49 ff.)

Em. Musitzky beschreibt einen Apparat zur Herstellung von Schaumweinen und anderen moussirenden Getränken. (Weinl. **18**, 327 ff.)

Ein selbstthätiger Fassfüllapparat wird von der Firma „Halle'sche Dampfkessel- und Maschinenfabrik Wirth & Dietrich in Halle a. S. construirt. (Weinl. **18**, 439.)

Ueber den Einfluss der Bereitung und Pflege des Rotweins auf dessen Farbe macht J. Nessler Mitteilungen. (Weinl. **18**, 519 ff.)

Thurnherr's Patent-Stechheber findet sich beschrieben in der Weinl. **18**, 548.

Bestandteile des Weines. Von A. Weber ausgeführte Analysen zürcherischer Weine bringt die Weinlaube **18**, 356.

Als ein neues Weinfärbemittel werden neuerdings die Beeren von

Aristotelia Magni, eines chilenischen Strauches, nach Frankreich importirt. (Weinl. **18**, 619.)

J. Moritz stellte Versuche an über den Einfluss verschiedener Factoren auf die Zusammensetzung der Weine. Es zeigte sich, dass das Verhältnis des während der Gährung gebildeten Glycerins zu dem ursprünglichen Zuckergehalte mit zunehmendem Zuckergehalte abnimmt. (Chem. Z. 1886, 322.)

Derselbe Verf. teilt mehrere Analysen von sicher reinen, alten Weinen mit. (Chem. Z. 1886, 779 und 1370.)

Die durchschnittliche Zusammensetzung der S. Micheler Anstaltsweine teilt Mach mit. (Weinl. **19**, 19. Daselbst nach Tirol. landw. Bl.)

Von J. Bolle, Th. Frühauf und G. Ursic angestellte Versuche ergaben in Uebereinstimmung mit den früheren Arbeiten Millardet's und Gayon's,[1]) dass der Kupfergehalt der Weine, welche von gegen Peronospora mit Kupfervitriol behandelten Reben stammen, so gering ist, dass der Genuss dieser Weine unbedenklich erscheint. (Weinl. **18**, 292 und 302.)

Reitlechner hat 4 Proben von rein gehaltenen Original-Tokayer-Ausbrüchen analysirt. Der Alkoholgehalt bewegte sich zwischen 8·0 und 15·7 Vol. Proc., der Gesamtextractgehalt zwischen 2·8 Proc. und 38·0 Proc., Säure zwischen 0·66 Proc. und 1·15 Proc., Zucker zwischen 3·09 Proc. und 32·90 Proc. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass gerade in den concentrirtesten Essenzen oft nur wenige Procente Alkohol zu finden sind. (Weinl. **18**, 337 f.)

Bestimmungsmetoden: Zur Bestimmung der freien Säuren im Weine mit Kalkwasser bemerkt C. Reitlechner, dass man zu diesem Zwecke einen möglichst reinen, alkalifreien Aetzkalk wählen oder den gerade vorhandenen gebrannten Kalk erst nach längerer Zeit und oftmals wiederholtem Abgiessen des immer wieder zugesetzten destillirten Wassers zur Säurebestimmung anwenden muss. (Weinl. **18**, 509.)

B. Haas bespricht das Oenobarometer von Houdart zur Bestimmung des Extractes im Weine. (Weinl. **18**, 398 f.)

Bernède weist Gentianaviolet und Fuchsin im Weine nach durch Schütteln desselben mit einer Lösung von 10 g Phenol in 1 g Alkohol und 60 g Aether. 10 cbcm Wein mit 5 cbcm Phenoläther durchgeschüttelt, geben bei reinen Weinen farblosen, bei mit Fuchsin oder Gentianaviolet gefärbten roten oder violeten Phenoläther. (Arch. Pharm. 1887, 273.)

Jos. Hertz giebt Metoden zur Erkennung künstlich gefärbter Rotweine an. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1887, 81.)

B. Haas bespricht die Alkoholbestimmung in weingeisthaltigen Getränken. (Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuchung und Hygiene 1887, 67.)

E. Baumann macht einige Mitteilungen zur Bestimmung des Glycerins in Getränken. (Ber. **19**, 1886.)

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 299.

L. L'Hote giebt eine Metode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Thonerde im Wein und in den Trauben an. (C. r. 1887, I, 853.)

4. Rückstände und ihre Verwertung.

F. König beschreibt seinen neuen, einfachen, für Oesterreich-Ungarn patentirten Alkohol-Rectificator zur Verwertung von geringen oder verdorbenen Weinen, zur Destillation von schwachen Branntweinen, sowie von Weinhefe und anderen Rückständen. (Weinl. **18**, 349.)

Ueber die Auslaugung in der Weinbereitung und Hefeverarbeitung. (l. c. 316). — Ueber Weintraubenkernöl (l. c. 284.)

Zur Gewinnung des Alkohols aus den Weintrestern wurde von Comboni und Carpené überhitzte Luft von 200° C. angewendet. (l. c. 285.)

Statistik.

Nach der officiellen Statistik für 1884 waren in Australien mit Reben bepflanzt 20 242 Acres, die eine jährliche Production von 1 780 000 Gallonen[1]) Wein lieferten. 1886 sollen sich die angegebenen Mengen schon verdoppelt haben. (Weinl. **19**, 32).

Nach der officiellen Zusammenstellung des italienischen Ackerbauministeriums hat Italien 1886 eine Ernte von 35 564 900 hl Wein erzielt.

Die Weinernte Oesterreichs 1886 betrug für Niederösterreich 609 000 hl, Steiermark 563 000 hl, Kärnten 500 hl, Krain 160 000 hl, Deutsch-Tirol 357 000 hl, Küstenland 709 000 hl, Mähren 165 000 hl (Weinl. **19**, 116).

Nach einem Berichte vom 2. August 1886 des italienischen Consuls in San Francisco betrug die gesamte Weinproduction in Californien 1884 15 000 000 Gallonen,[2]) 1885 in Folge grosser Dürre nur 7 000 000; für das Jahr 1886 rechnete man auf 20 000 000 Gallonen. (Weinl. **19**, 128). Es wurden 1886 gewonnen 16 000 000 Gallonen. (Weinl. **18**, 609).

Die mit Weinreben bebaute Fläche Ungarns betrug 1885 638 952 Katastraljoch gegen 654 863 im Jahre 1884. Diese grosse Verminderung der Anbaufläche wird in erster Reihe auf die immer grösser werdenden Verwüstungen der Phylloxera zurückgeführt. Das Ergebnis der Weinlese im Jahre 1885 war ein quantitativ und qualitativ sehr zufriedenstellendes und günstiger als in den vier vorausgegangenen Jahren. Der Durchschnittsertrag pro Katastraljoch betrug 8·50 hl gegenüber 6·74 hl im Jahre 1884. (Weinl. **18**, 205.)

Die Weinernte Frankreichs betrug 1886 im ganzen 25 063 345 hl, um ca. 3½ Millionen weniger als im Vorjahre.[3]) Die Einfuhr fremder Weine ist daher gestiegen. Während der ersten 11 Monate 1886 sind 9 438 000 hl (1885 6 831 000 hl) in Frankreich eingeführt worden. Darunter spanische Weine 5 187 000 hl und italienische 1 697 000 hl. Weiter wurden

[1]) 1 Gallone = 4·5436 l. — [2]) 1 amerik. Wein-Gallon = 3·7852 l. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 302.

1886 2 812 000 hl Wein aus Rosinen und 2 688 000 hl durch Vermischen von Trebern mit Zuckerwasser hergestellt. — Die Gesamtproduction der 3 algerischen Departements betrug 1886 1 569 284 hl. (Weinl. **19**, 19).

Nach Vialla betrug die Einfuhr von Wein nach Frankreich im Jahre 1850 aus Italien 1 hl und aus Spanien 65 hl (? D. Ref.) (La vigne française 1887 No. 6.)

Um die Einführung des Weinbaus in Aegypten zu fördern, hat die dortige Regierung einem in Kairo ansässigen Deutschschweizer unentgeltlich die Erlaubnis gegeben, während 6 Jahren steuerfrei ca. 76 ha Land in Unter-Aegypten mit Reben anzupflanzen und Weinbau zu treiben. (Weinl. **18**, 236).

Die Gesamtproduction Serbiens an Wein wird für 1885 auf 4—500 000 hl veranschlagt. (Weinl. **18**, 237).

Nach den Veröffentlichungen der Handelskammer zu Rheims betrug in Frankreich der Vorrat an Champagner am 1. April 1886 83 366 953 Flaschen. (Weinl. **18**, 243). J. Moritz.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Wein und Most in Fässern	535 220	201 275	540 939	144 677
„ Schaumwein in Flaschen	15 917	13 397	25 817	13 752
„ anderem Wein in Flaschen	7 419	45 105	7 349	44 242

XXX. Bier.

1. Rohmaterialien.

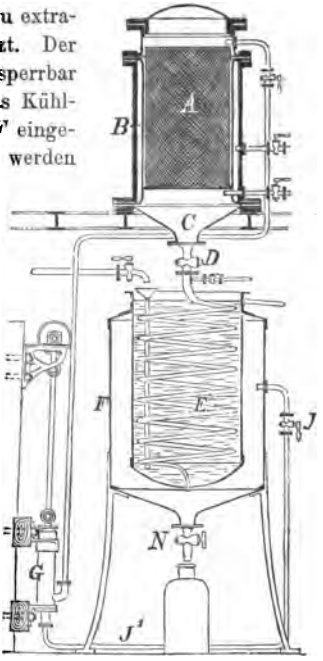
Nach einem Verfahren von D. Kayser in Dortmund wird das Brauwasser durch ein mit Kohlensäure betriebenes Injectorrohr angesaugt und unter gleichzeitiger Wirkung von Siebeinlagen mit Kohlensäure imprägnirt und darauf durch einen Cylinder geleitet, welcher mit kohlensaurem Kalk (Marmor), phosphorsaurem Kalk und Gyps, sowie mit einer Schicht Knochenkohle gefüllt ist. Dadurch nimmt das Wasser eine bestimmte Menge der Mineralsubstanzen auf und wird durch die Kohle gleichzeitig von schädlichen Stoffen befreit. (D. P. 35381.)

Heinzelmann fand, dass Gerste beim Einquellen in gypshaltigem Wasser aus dem Wasser Kalk aufnimmt und dass sie, wenn sie mit kalkfreiem Wasser eingeweicht wird, an dieses Kalk abzugeben im Stande ist. (Wochenschr. f. Br. 1886, 791.)

Breithaupt in Strassburg i. E. hat Apparate zur Extraction des Hopfens angegeben. Die verschiedenen Gefässe sind über einander statt neben einander

angeordnet, und die Luftpumpe *G* ist einesteils mit dem oberen Teil des Extractors *B* und anderenteils mit dem den Kühler umgebenden Scheidegefäss *F* verbunden. In das mit einem Heizmantel umgebene Gefäss *B* wird auf den Siebboden der mit dem zu extrahirenden Material gefüllte Korb *A* eingesetzt. Der Raum *C* unterhalb des Siebbodens ist absperrbar mit der Kühlschlange *E* verbunden, und das Kühlgefäss ist luftdicht in ein weites Gefäss *F* eingesetzt, welches durch Hahn *N* geschlossen werden kann und durch Rohr *JJ*¹ mit der Luftpumpe *G* verbunden ist. Beim Betriebe des Apparates lässt man den Hopfen einige Zeit von Dampf durchströmen, evacuirt das Gefäss *F* und lässt darauf durch Oeffnen des Hahnes *D* die Dämpfe des Hopfenöls in dasselbe übertreten, wo sie sich condensiren. Die im Apparat verbliebene, mit Hopfenöldampf gesättigte Luft lässt man dann zur Vollendung der Extraction mittelst der Luftpumpe wiederholt durch den Apparat circuliren. (D. P. 36885.)

Fig. 165.



Aus Untersuchungen über die Qualität der Gerste folgert W. Hoffmeister, dass die Gerste im Maximo der assimilirbaren Phosphorsäure wachsen muss, und dass der gebotene assimilirbare Stickstoff zur Erzeugung einer guten Braumalzgerste nicht zu hoch sein darf. (Wochenschr. f. Br. 1886, 719.) Nach Grönlund haben die Düngerverhältnisse nur untergeordnete Bedeutung in Rücksicht auf die Entwicklung der mehligen Gerste. Stark glasige Frucht kann gleich nach der Ernte durch Einwirkung von Feuchtigkeit nur wenig in mehlige Frucht umgebildet werden, mehr nach einigem Lagern. Erhöhung der Trockentemperatur lässt die umgebildeten Glaskörner an Anzahl zunehmen. Gerste, die 1—2 Jahre an einem trocknen Orte aufbewahrt wird, ändert sich wenig hinsichtlich der Mehligkeit. Unter Umständen lohnt es sich, glasige Gerste nach einem grösseren Maassstabe in mehlige umzuwandeln. (Z. f. ges. Brauw., 14. Heft.)

Fr. Farsky fand, dass sowol die Eiweissstoffe, wie die Kohlehydrate durch das Beregnen einer weitgehenden Zersetzung unterliegen, und dass die Löslichkeit der organischen Bestandteile des Gerstenkorns unter diesem Einfluss zunimmt. Am meisten wird durch das Beregnen der Fettgehalt verändert, normales Malz zeigte um 10 Proc. Fettsubstanzen mehr, als das der beregneten und dann vermälzten Gerste.

Ein Apparat zur Absorption der schwefligen Säure für Hopfendarren von Eichfelder, Nürnberg, besteht aus mehreren hinter einander liegenden,

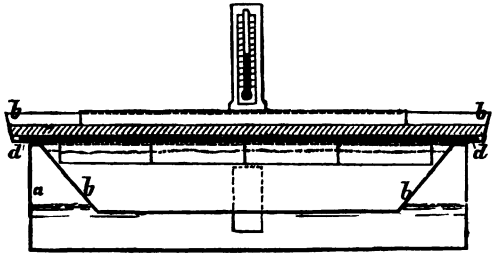
durch centrale Rohre verbundenen Cylinder, welche durch unten einmündende Rohre mit einem die Absorptionsflüssigkeit (Kalkmilch und Sodalösung) enthaltenden gemeinsamen Behälter kommuniziren, und einem Flügelrührwerk zur innigen Vermischung der schwefligen Säure mit der alkalischen Flüssigkeit. Durch diesen Apparat wird die die Hopfendarre verlassende, mit schwefliger Säure beladene Luft mittelst eines Ventilators oder einer Luftpumpe hindurchgetrieben. (D. P. 33318.)

Zur Gewinnung von diastasereichem Malz setzt man nach M. Rotten in Berlin dem Wasser zum Besprengen der auf der Tenne liegenden, in der Nachweiche begriffenen Gerste eine geringe Menge, bis zu 0·05 Proc., Phosphorsäure zu, um das Wachstum der Gerste zu befördern und ihr die Dextrine, Eiweisskörper und Salze möglichst zu erhalten (P. P. 35678.)

2. Mälzerei.

Der Keimapparat von Coldewe & Schönjahn in Braunschweig besteht aus einem Wasserbehälter *a* und einem in das Wasser eintauchenden Einsatz *b* zur Aufnahme des Keimbettes, das durch eine Glasplatte *d* mit aufliegendem Filzdeckel *e*, auf den ein Thermometer gestellt ist, überdeckt wird. Zwischen dem Keimbett und der Glasscheibe *d* befindet sich ein leerer Raum, welcher zur Ansammlung der Wasserdünste dienen soll, die einen wesentlichen Factor für die rasche Keimung bilden. (D. P. 36561.)

Fig. 166.



A. Wernicke in Halle a. S. hat einen Malzkeimapparat construirt, der sowol zum Keimen der Gerste als auch zum Trocknen von Trebern etc. benutzt werden soll; er besteht aus mehreren Etagen, jede derselben aus einem festliegenden und einem beweglichen Rost, welch' letzterer durch hydraulische Druckkolben an den Enden der Etagen gehoben und gesenkt werden kann. Beim Keimen oder Trocknen wird er dem oberen Rost dicht genähert, die Roststäbe bilden alsdann eine für die Keime oder Darrproducte undurchlässige Fläche; bei der Senkung des beweglichen Rostes entleeren sich die Producte auf die nächste Etage. (D. P. 34754.)

C. Koch in Wismar brachte an Gerstenwaschmaschinen mit horizontaler Schaufelwelle eine Nachspülvorrichtung an. Die Gerste gelangt, nachdem sie die Welle verlassen hat, über ein geneigt liegendes Sieb, auf welchem ihr aus einer Brause Wasser entgegenspritzt. Die Maschine wäscht bis zu 100 kg Gerste in der Minute; der Kraftverbrauch ist im Verhältnis zur Leistungsfähigkeit sehr gering. (D. P. 35888.)

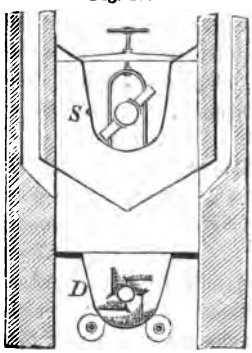
G. Dominik und G. A. Hardt in Köln bringen Spiraldraht-Bürsten an Malzwendeapparaten an. Die Bürsten bilden lange Drahtnetzstreifen, welche dadurch hergestellt sind, dass zahlreiche Drahtspiralen kettenförmig ineinander gesponnen werden. Sie werden zwischen je zwei Wendeleisten mittelst Schrauben befestigt. (D. P. 35012.)

Ph. Lauth in Carcassonne hat seinen Etagen-Trocken-Apparat[1]) dadurch verbessert, dass die Mittelcylinder der übereinander liegenden Etagen nicht einen durchgehenden Schlot bilden, sondern abwechselnd oder teilweise unten oder oben geschlossen sind, so dass die Darrluft, soweit sie aus den Nebencylindern austretend in die Mittelcylinder gelangt, wieder seitlich durch das zwischen den Cylindern aufgeschichtete Malz getrieben wird. (D. P. 37364.)

Ed. Mayer & Co. in Ulm a. d. D. haben zur Erzeugung von Braumalz beliebiger Röstung eine Darre construirt, bei welcher auf zwei nebeneinander liegenden, mit einem gemeinschaftlichen Ofen und passenden Luftzügen versehenen Horden abwechselnd vorgedarrt und geröstet, ohne das Malz von einer Horde auf die andere zu bringen. Schieber und Regulirklappen in den Luftzügen gestatten eine so vollkommene Regulirung der Darrtemperaturen, dass Malz für jede beliebige Sorte helles oder dunkles bairisches oder Wiener Bier hergestellt werden kann. (D. P. 36376.)

Die mechanische Malzdarre und Schwelke von Schaefer in Crefeld besteht aus der trogförmigen, aus gelochtem Blech- oder Drahtgeflecht hergestellten Schwelke *S*, in welcher sich eine Hohlwelle mit hohlen, durchlöcherten Rührarmen dreht. Mittelst eines Ventilators wird frische Luft durch das Grünmalz geblasen. Unterhalb der Schwelke ist die gleichfalls trogförmige Darre *D* mit hohlem Rührwerk angeordnet, welch' letzteres hier mit Darrhorden als Rührflügel besetzt ist. Die Darre besitzt kreisrunde Stirnwände, welche auf Tragrollen ruhen, und wird zur Entleerung mittelst derselben vollständig umgekippt. (D. P. 36877.)

Fig. 167.



Die Doppelmalzdarre von R. Leicht in Vaihingen a. F. besteht aus zwei nebeneinander liegenden einhordigen Malzdarren, auf deren einer, abwechselnd von einem Tage zum andern, geschwelkt wird, während auf der andern geröstet wird; sie sind durch kreuzweis symmetrisch angeordnete gemauerte Rauchcanäle in der Zwischenwand zwischen beiden Darren verbunden und enthalten besondere Vorwärmeräume mit Rauchcanälen zur Vorwärmung für die Darrluft, sowie derartig angeordnete Schieber in den Rauchcanälen, dass auf beiden Horden jede beliebige Temperatur hergestellt werden kann. (D. P. 36084.)

Bei der Malzdarre von P. Weinig in Hanau a. M. passiren die Verbren-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 305.

nungsgase zuerst Rauchrohre, an welchen sich die Luft für die Rosthorden stark erhitzt, und darauf ein System von verticalen Röhren, an welchen sich die für die Schwelkhorden bestimmte Luft vorwärmt. Bei mehreren Rösthorden ist die obere von der Schwelkhorde durch ein Gewölbe getrennt und durch einen weiten Seitencanal neben der Schwelkhorde direct mit dem Dunstabzugsraum verbunden, um die Darrluft, wenn sie bereits zu stark mit Wasserdampf gesättigt ist, ohne Passiren des Schwelkmalzes abzuleiten. Oder es wird bei einer Rösthorde und zwei Schwelkhorden die obere Schwelkhorde durch einen gleichen weiten Seitencanal mit dem Heizraum verbunden, während die untere wiederum direct mit dem Dunstabzugsraume communicirt. Bei einer Combination von zwei Darren, welche zwei Schwelkhorden mit einer dazwischen liegenden Darre von nur einer Rösthorde kann der Weg der Darrluft durch verschliessbare Dunstzüge in den angrenzenden Wänden nach Belieben geregelt werden. (D. P. 35561.)

R. Pappritz in Berlin bewerkstelligt die Ventilation an Malzdarren dadurch, dass er neben dem Heizapparat der Darre einen besonderen geschlossenen Raum anbringt, in welchem mittelst geeigneter Stellvorrichtungen heisse Luft und kalte äussere Luft in beliebigem Verhältnis gemischt werden kann. Diese Luft wird unter oder über die obere Horde geleitet, um dieselbe unabhängig von der unteren Horde ventiliren zu können. (D. P. 35828.)

Smolik in Glinsko, Russland, teilt den Darrraum mittelst voller und halbhoher Wände und einer oberen Abschlussdecke derartig ein, dass die heisse Darrluft abwechselnd die Darrhorden von oben nach unten oder von unten nach oben durchstreicht, indem sie vom trockensten zum feuchtesten Malze vorschreitet. Die Abwärme wird dabei zum Vordarren des Malzes benutzt. (D. P. 37087.)

Th. Zschack in Dresden hat für Mälzereien und Brauereien eine Blechschaufel mit Holzeinsatz angefertigt, welche abwechselnd in nasse und trockne Räume gebracht werden kann, ohne wie die Holzschaufeln Gefahr zu laufen zu zerspringen. (D. P. 35007.)

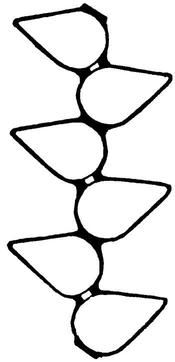
Einen neuen Kornprüfer mit Selbstfüllung hat P. Grobecker in Artern, Thüringen, erfunden. Das Instrument besteht aus einer mit 50 trichterförmigen Löchern versehenen Platte, deren oberer Rand mit einem Aufsatz versehen ist. Unter dieser Platte liegt eine zweite, deren Löcher mit den der oberen correspondiren. Zwischen beiden Platten bewegt sich um einen gemeinschaftlichen Drehpunkt ein scharfes Messer, welches durch eine rasche Drehung die Körner durchschneidet; durch Seitwärtsschieben der beiden oberen Teile des Apparats hat man ein klares Bild der 50 Schnittflächen vor sich. Die ganze Manipulation nimmt kaum mehr als 10 Secunden in Anspruch. (Wochenschr. f. Br. 1887, 64.)

Zur Frage über die Verteilung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Malzes während des Brauprocesses veröffentlicht das Laboratorium der Trochgorny-Brauerei in Moskau eingehende Untersuchungen in der Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1886, No. 12.

3. Brauen und Kühlen.

O. A. Klotz und H. Elze in Heidelberg haben einen Bierkühlapparat construirt, dessen doppelseitige Berieselungsfläche von horizontalen Rohren von mandelförmigem Querschnitt gebildet wird. Diese sind in abwechselnder Stellung mit ihren breiteren Seiten verlötet und durch abwechselnd links und rechts angebrachte Oeffnungen verbunden, so dass das Kühlwasser sie in einer Schlangenlinie durchströmt. In der Verteilungsrinne sind, um eine grössere Gleichmässigkeit in der Verteilung der Flüssigkeit zu erzielen, neben den üblichen unteren Abflussöffnungen grössere Oeffnungen in den Seitenwänden angebracht, durch welche die Oberfläche der Flüssigkeit zu beiden Seiten der Rinne herabfliesst. (D. P. 34828.)

Fig. 168.

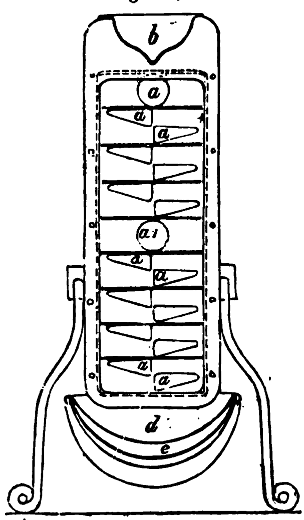


Um den Zulauf des Eiswassers bei Berieselungskühlern nach Belieben reguliren zu können, bringt Trompler in Gohlis einen Glockenhahn an der Uebergangsstelle von der Eiswasser- zur Brunnenwasser-Leitung an, dessen mit drei Oeffnungen versehenes Gehäuse die erforderlichen Verbindungen herstellt. (D. P. 36873.)

Der Kühlkörper des Gärbottich-Bierkühlers von Fr. Röder in Leipzig-Reudnitz ist durch Aufwickeln eines doppelt gelegten Rohres in einer Spirallinie hergestellt und besitzt daher keinerlei Nähte wie die meisten der bekannten Constructionen, welche in Folge dessen bei stärkerem Druck von dem bei der Reinigung hindurchgeleiteten Dampf oder Wasser undicht werden. Durch einen U-förmigen Träger ist der Kühlkörper an dem Ein- und Austrittsrohre befestigt, sowie auch mit einem angelöteten Fusse versehen. (D. P. 37361.)

J. Gottlob und J. Maus in Cöln geben den spiralförmigen Rinnenpfannen ihres Kühlapparats, in welchem die heisse Flüssigkeit in dünner Schicht herabfliessend sich abkühlt, die Form eines spiralförmigen Canals, bei welchem die Mitte entweder höher oder tiefer liegt als die Peripherie. Derartige Pfannen werden abwechselnd übereinander aufgestellt. (D. P. 35751.)

Fig. 169.



Der Bierkühlapparat von C. F. Elze in Alsleben a. Saale besteht aus einem System von dreikantigen, sich lediglich in zwei Kanten berührenden Kühlcanälen *a*, über welche das Bier aus der Verteilungsrinne *b* sich ergiesst. Durch den runden Canal a^1 tritt eventuell

das Brunnenwasser neben dem Eiswasser ein. In der Sammelrinne *d* ist durch Verdreifachung des Bodens ein flacher, gewölbter Kühlkörper *e* gebildet, welchen das Eiswasser zunächst durchströmt, ehe es in das Canalsystem übertritt. (D. P. 36371.)

Bei dem Apparat zum Kühlen von Luft durch abgekühlte Salzlösung von E. Mosler in Cöln findet statt der indirecten eine directe Berührung der Kellerluft mit der tief abgekühlten Salzlösung statt. Letztere sprüht nämlich aus feinen seitlichen Oeffnungen der Kühlrohre auf eine breite Rinne herab, indem sie dabei drei oder mehr übereinander liegende feinmaschige Drahtsiebe passirt und durch Seitenjalousien am Ueberspritzen gehindert wird. Die fein verteilte kalte Salzlösung saugt die Kellerluft an, kühlt sie ab und absorbirt gleichzeitig den in ihr enthaltenen Wasserdunst, der sich sonst bei den üblichen Kühlröhren auf der Oberfläche derselben als Schnee niederschlägt, welcher die Kühlwirkung abschwächt, sowie auch beim Abstellen der Maschine abtaut und in den Keller herabtropft. (D. P. 35686.)

4. Gärung und Hefe.

C. F. H. Schäffler in Ottensen benutzt zum Maischen des Hefengutes statt Wasser eine Hopfenabkochung (von 1 kg Hopfen auf 50 l Wasser) und verrührt die fertige breiige Hefe mit soviel Maismehl, dass ein bröckliger Teig entsteht, welchen man in flache Stücke zerteilt, bei etwa 30° vortrocknet und bei einer Temperatur bis 38° völlig austrocknet. Diese trockene Hefe soll ihre Gärkraft mehrere Monate behalten. (D. P. 35409.)

Nach Delbrück werden die Erscheinungen bei der Biergärung wesentlich bedingt: 1. Durch die Eigenschaft der Saathefe, insofern diese eine grössere oder geringere Sprossfähigkeit besitzt, 2. durch Manipulationen, durch welche die Sprossfähigkeit mehr entwickelt oder zurückgedrängt wird. Zu den Mitteln, die Sprossfähigkeit der Hefe zu erhöhen, ist zu rechnen: Lüftung der Würze durch langes Liegen auf dem Kühlschiff, durch Anwendung von Lüftungsapparaten, durch Aufziehen, Umschlauchen des Bieres etc., Stickstoffentziehung, verbunden mit Lüftung, Beförderung der Kohlensäure-Entbindung durch Bewegung, indifferente Stoffe, Minderdruck, Ernährung der Hefe mit wirklichen Eiweisskörpern (Ueberführung von Trub in die Würze) und endlich vermehrtes Aussaatquantum und dadurch bedingte stärkere Vermehrung der Hefe. Um die Sprossfähigkeit der Hefe zu vermindern, sind Mittel von entgegengesetzter Wirkung in Anwendung zu bringen.

Cuboni in Conegliano fand in den sog. Tränen des Weinstocks zahlreiche Organismen, welche vollkommen dem *Saccharomyces ellipsoïdes Rees* glichen und in sterilisirten Mostproben binnen kurzer Zeit Gärung hervorriefen. Die Untersuchung dieser „Hefezellen“ ergab, dass sie Sprossungsgebilde aus den Hyphen von *Cladosporium herbarum*, unseres gemeinsten Fadenpilzes, sind. Cuboni hat auch Cladosporium-Hyphen ausgesät und stets ganz gleiche Bildung von Sprosszellen erhalten.

J. C. Holm und S. V. Poulsen in Carlsberg haben die Frage beant-

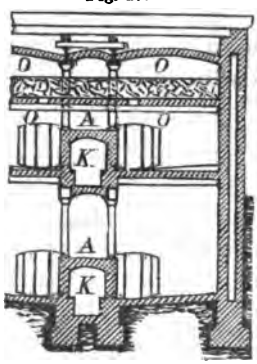
wortet: bis zu welcher Grenze kann man nach der Hansen'schen Methode (Bildung von Ascosporen) eine Beimengung „wilder Hefe" in Unterhefe von *Saccharomyces cerevisiae* constatiren? Sie fanden, dass dies noch möglich ist, wenn die „wilden Hefen" in Mengen vorhanden sind, die $^1/_{200}$ der Gesamthefenmischung ausmachen.

Hansen in Carlsberg beschreibt ausführlich die Methoden zur Erlangung von Reinculturen von *Saccharomyces* und analogen Mikroorganismen. Er isolirte nach seiner Methode drei Gruppen von Zellgebilden: 1. *Sacch. cerevisiae*, 2. *Sacch. Pastorianus*, 3. *Sacch. ellipsoideus*. *Sacch. cerevisiae* war einheitlich; bei *Sacch. Pastorianus* unterschied er drei, bei *Sacch. ellipsoideus* zwei Arten, also zusammen sechs verschiedene Zellgebilde. Hansen behauptet im Gegensatz zu Nägeli: Der systematische Name *Sacch. cerevisiae* besteht zu Unrecht, unter diesem Namen fasst man mehrere, morphologisch und physiologisch verschiedene Formen zusammen, denen man ebenso gut wie den verschiedenen Arten wilder Hefe verschiedene Namen beilegen kann; diese Formen können exact von einander unterschieden werden und haben grosse Beständigkeit. (Mitt. aus dem Carlsberger Lab., IV. Heft.)

5. Kellerwesen.

Isidor Schlesinger. Der Eiskellerbau in Massiv- und Holzconstruction in und über der Erde. Eine Sammlung ausgeführter Eisbehälter mit Vor- und Bierlagerräumen, nach den neuesten Constructionen. Verlag von Ernst und Korn, Berlin 1886.

Fig. 170.

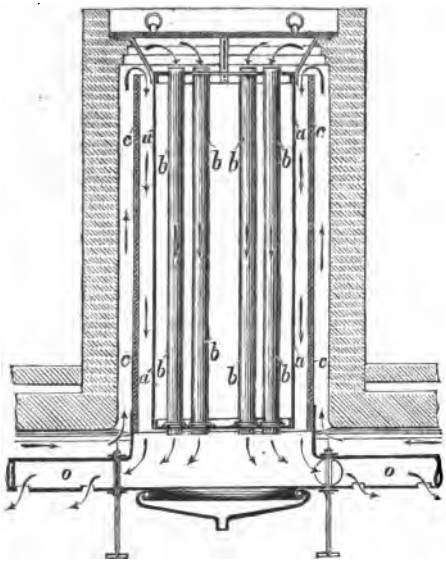


Paul Schaar in Poesneck hat eine Neuerung an seinem patentirten oberirdischen Lagerkeller angebracht. Der die Fässer umgebende Raum wird jetzt nicht wie früher direct durch auf den Fässern lagerndes Eis, sondern von einem durch Kappengewölbe gebildeten Obereiskeller *O* aus gekühlt, und es enthält dementsprechend der Kellergang *K* seine besondere Abdeckung *A*. Letztere Einrichtung kann auch mit dem bekannten mit einer Eismaschine verbundenen Kühlröhrensystem combinirt werden. (D. P. 38141.)

Der Kühlapparat für Kellereien von P. Rödel in Grossbauchlitz (Fig. 171) ist für kleinere Brauereien bestimmt, welche eine durch Maschinenkraft getriebene Eismaschine zur Kühlung der Keller nicht wol anschaffen können. Er wird in einem turmartigen, auf das Kellergewölbe aufgesetzten Mauerwerk untergebracht und besteht aus einem von verticalen Rohren *b* durchschossenen cylindrischen Gefäss *a*, welches mit Eis und Salz gefüllt wird, und einem Isolirmantel *c* aus einem die Wärme schlecht leitenden Material, welcher unten in mehrere Luftverteilungsrohre *o* ausläuft. Die warme Luft im Keller steigt zwischen dem gemauerten Aufsatz und dem Isolirmantel

empor, sinkt unter Abkühlung teils durch den Raum zwischen jenem und dem Eis-Cylinder, teils durch die Röhren des Cylinders wieder herab und verteilt sich darin durch die erwähnten Verteilungsrohre im Keller. (D. P. 37240.)

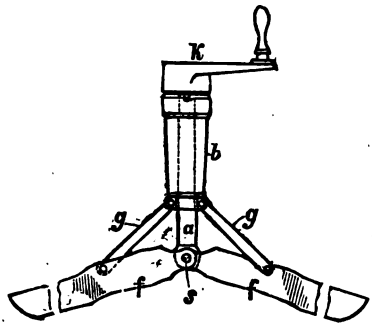
Fig. 171.



Der Läuter-Saugapparat für Brauereien von A. Weymar in Mühlhausen, Thüringen, besteht aus einem Saugrohr und einem linsenförmigen, perforirten Saugkorbe, in dessen vertieftem Grunde das erstere mündet. Man hängt die Saugvorrichtung so tief in den Läuterbottich ein, dass der Korb von den sich setzenden Trebern vollständig bedeckt wird, und saugt, sobald dies geschehen, die Würze klar durch die Treber ab. (D. P. 35517.)

Rührgerät für im Lagerfass zu mischende Flüssigkeiten von L. Stauffert in Dinglingen. Die mit Kurbel *k* versehene Achse *a* des Gerätes ist in zwei über einander steckenden Hülsen, welche zusammen die Büchse *b* bilden, derart angebracht, dass sie sich in einer derselben verschieben, aber nicht drehen, dagegen mit dieser in der anderen Hülse drehen, aber nicht verschieben kann. Die Rührflügel *f* sind einerseits mit dem unteren Teile der Achse durch ein Scharnier *s* und andererseits mit der Büchse durch Gelenkstücke *g* verbunden. Beim Gebrauche, welcher besonders für das Umrühren nach dem Zusatz von Klärmitteln oder Kräusenbier bei Lagerfässern mit schwer zugänglichem Spundloch bestimmt ist, steckt man das Gerät mit zusammengelegten Rührflügeln in das Spundloch, drückt die conische Büchse fest in das Spundloch, schiebt die Achse in der Büchse hinunter, so dass die Rührflügel sich auseinander spreizen, und dreht mittelst der Kurbel. (D. P. 37365.)

Fig. 172.



Bei der Fass-Putz- und Schwenkmaschine zum gleichzeitigen Putzen der Transportfässer von aussen und innen von A. Jansen in Poppels-

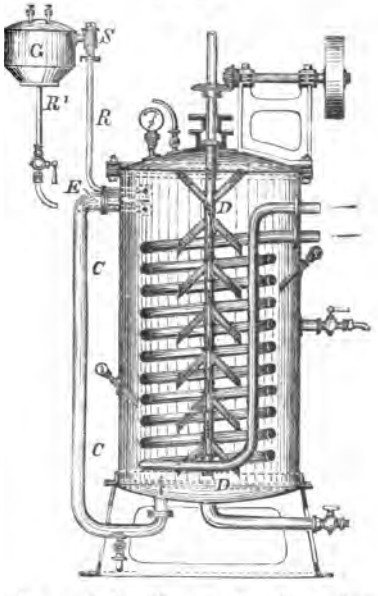
dorf bei Bonn erhält das Fass neben der üblichen rotirenden Bewegung auch gleichzeitig wie beim Putzen durch Handarbeit eine schwankende Bewegung dadurch, dass es auf excentrischen Rollen lagert. (D. P. 35218.)

Fritz Röder in Leipzig-Reudnitz hat einen Hebelmechanismus zur Bewegung der Bürsten an Fasswaschmaschinen angegeben. (D. P. 38330.)

O. F. Kropff in Strassburg i. E. pasteurisirt das Bier in grösseren Gefässen von viereckigem Querschnitt. Die wenig Raum einnehmenden cubischen Blechgefässe, in welchen das Bier für den Export nach Ländern der heissen Zone pasteurisirt werden soll, werden während des Pasteurisirens, um den starken innern Druck ohne Deformation aushalten zu können, mit einem zweiten starken Gefässe umgeben, dessen durchbrochene stark versteifte Wände durch Scharniere verbunden sind, oder aber in einen starkwandigen, auf 15 Atmosphären geprüften cylindrischen Kessel gestellt, dessen freier Raum innen vollständig mit Wasser gefüllt wird, welches die Ausdehnung des innern Blechgefässes hindert. (D. P. 35385.)

Bei dem Pasteurisirapparat von H. Schaarwächter in Barmen ist ein grosses cylindrisches Gefäss für hohen Druck mit einer Wärm- und Kühlschlange und mit einem oder mehreren Circulationsrohren *C* versehen, welche möglichst hoch von der Seite des Gefässes ausgehend am Boden wieder in dasselbe einmünden und den Ausgleich der Wärme in dem Biere befördern, ferner mit einem Druckregulator, bestehend aus einem Sicherheitsventil *S* und Sammelgefäss *G*, welche Teile durch die Rohre *R R*^{1} mit dem Hauptgefässe communiciren. Ein rotirendes Ausspül- und Dampfrohr *D* mit sich abzweigenden Siebstutzen vervollständigt die Armatur des Apparates. (D. P. 36841.)

Fig. 173.



Ein Flaschenfüllapparat mit Verwendung von Kohlensäure unter constantem Druck und gänzlichem Abschluss der atmosphärischen Luft wird beschrieben und empfohlen Wochenschr. f. Br. 1886, 659.

Nach dem Abzapfverfahren von W. Noll in Minden i. W. werden mehrere Bierfässer durch Verbindungsrohre und Ventil so verbunden, dass sich beim Oeffnen des Zapfhahns der Schänkstelle deren Inhalt mischt und die in dem geleerten Fass verbliebene Kohlensäure oder mit Kohlensäure gefüllte Luft auf den Inhalt des folgenden Fasses drückt. Durch Ventile kann man die Fässer unter sich und auch von dem Windkessel absperren. (P. P. 36844.)

Einen Hilfsapparat zum Bierabziehen beschreibt W. Goslich (Wochenschr. f. Br. 1886, 805.)

Der selbstthätige Fassfüllapparat von Wirth & Dietrich in Halle wird auf das Fassspundloch gesetzt und der Füllschlauch mit der Schlauchverbindung an demselben in Verbindung gebracht. Sobald das Fass vollgelaufen ist, hebt sich ein kleiner, innen angebrachter Schwimmer und rückt einen Hebel aus, so dass durch eine Feder das Zuflussventil geschlossen wird. Durch eine Verstellung ist man im Stande, den Apparat so einzurichten, dass die Fässer ganz voll oder nur ca. bis auf 30 mm volllaufen. Der Apparat wird empfohlen. (Wochenschr. f. Br. 1886, 502.)

Schwimmende Ausflussapparate, welche dazu dienen, beim Ausfliessen von Flüssigkeiten aus Gefässen trotz des Sinkens des Niveaus das Ausflussquantum constant zu halten, hat H. R. Leichsenring in Schönebeck a. d. Elbe verbessert. (D. P. 36052.)

Vorrichtung, um beim Anzapfen den Verlust von Flüssigkeit zu verhüten von W. P. Ingham und R. Jäger in Middlesbrough (D. P. 36843.)

Sicherheitsventil für Bierspunde und dergl. von K. Bartelt in Frankfurt a. M. (D. P. 36979.)

Verriegelung für Fasshähne. Von L. Lion in Düren. Mit einer mittelst Aufsteckschlüssels in einem hölzernen Hahnkörper drehbaren Stange sind Stifte oder Riegel verbunden, welche in eine Nut in der Wandung des Fasses eingreifen und dadurch den Zapfhahn vor unbefugtem Entfernen aus dem Fasse sichern. (D. P. 35902.)

Einen Fasszählapparat, der das ermüdende Abzählen der Fässer durch Personen überflüssig macht, haben Müller & Mauser in New-York construirt. Beschrieben im „Techniker“ 1886, 102.

Füllhahn mit Alarmapparat von P. J. Fliegen in Wiesbaden. Der Hahn wird mit einem Ausflussrohr luftdicht schliessend in das Spundloch des zu füllenden Fasses eingesetzt. Sobald die steigende Flüssigkeit sich dem Spundloch nähert, hebt sie einen Schwimmer und verschliesst durch ihn die Mündung eines Luftabführungsrohres. Die dann weiter entweichende Luft sucht sich einen Ausweg durch eine engere Röhre und bringt die an derselben angebrachte Pfeife zum Tönen. (D. P. 33668.)

6. Untersuchung des Bieres.

Bei einer amtlichen Untersuchung von 476 Bieren in New-York waren Hopfensurrogate nicht vorhanden, Malzsubstitute wurden in einigen nachgewiesen, schädliche Ingredientien nirgends. Spec. Gew. 0·99944—1·03700, Alkoholgehalt 0·677—8·994 Proc., Stammwürze 3·235—25·917 Proc., Chlorgehalt Spuren—0·33 Proc. (Kochsalzzusatz), Asche 0·0979—0.4676 Proc., Phosphorsäure 0·0287—0·1661 Proc.

Borgmann untersuchte Carlsberger Biere, welche aus 13 bis 14 proc. Würzen mit von Hansen rein gezüchteter Hefe hergestellt waren. Er fand, dass bei diesen Bieren das Alkohol-Glycerinverhältnis sich anders stellte

(100:2·63—3·24) als bisher beobachtet (100:4·14—5·5). Er meint daher, dass die Hefen nicht nur botanisch, sondern auch in ihrer chemisch-physiologischen Wirkung von einander verschieden seien. Nach neueren Publicationen von Müller-Thurgau wird aber die Glycerinbildung beeinflusst durch die Art der Nährmittel und die Gärführung. Es ist daher das Alkohol-Glycerinverhältnis eine unsichere Basis für die Behauptung der verschiedenen Wirkung von Hefearten.

Ueber die Beurteilung hefetrüber und saurer Biere referirte Aubry auf der V. Versammlung bayerischer Vertreter der angew. Chem. zu Würzburg. Er beschreibt folgende verschiedene Arten von Biertrübungen: 1. Harztrübungen, 2. Eiweiss- und Stärketrübung, 3. Hefentrübung, 4. Bacterientrübung. Die Untersuchung dieser Biertrübungen erfolgt sowol mikroskopisch als auch durch den Geschmack. Er giebt einen Modus zur Beurteilung derartiger kranker Biere an. (Wochenschr. f. Brauw. 1886, 589.)

Gegen die Kleistertrübung der Biere wird ein Zusatz von Malzmehl empfohlen (1 g pro hl). Man läuft dabei jedoch Gefahr, Bacterien und Sporen von Pilzen in das Bier zu bringen. Reinke empfiehlt daher einen Zusatz von Malzauszug (1 g Malzmehl, 15 g Wasser zu 1 hl Bier). Als bestes Mittel giebt C. Lintner einen Zusatz von reiner Diastase (0·03 g pro hl Bier) an. (Wochenschr. f. Br. 1886, 738.)

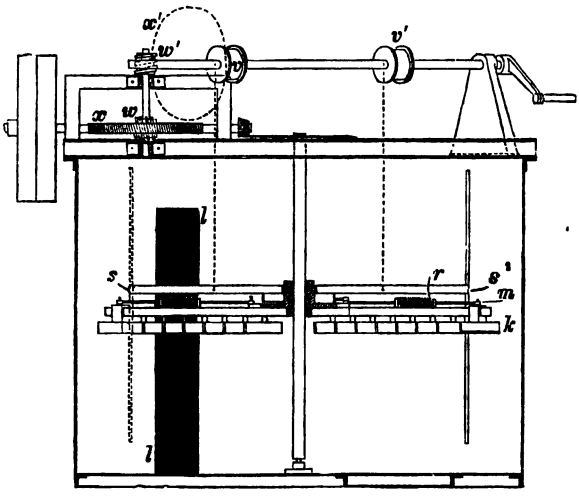
In Betreff der Vollmundigkeit (Viscosität) des Bieres behauptet Allick, dass dieselbe abhängig sei von dem Dextringehalt und von Substanzen, die im Bier zwar blos in minimaler Menge vorkommen, aber ungemein starke Viscosität besitzen sollen, während Michel dementgegen seine frühere Behauptung, die Viscosität des Bieres sei von der Gegenwart einer besonderen Dextrinart abhängig, aufrecht erhält. Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 1886 19 und 21.)

Delbrück hat Versuche über die Conservirung des Flaschenbiers durch Kohlensäure angestellt und deren Resultate in folgenden Sätzen zusammengefasst: 1. Die Kohlensäure ist ein Conservirungsmittel für Bier, insbesondere auch für Flaschenbier. 2. Beim Flaschenfüllen ist darauf zu sehen, dass die Kohlensäure dem Bier möglichst vollständig erhalten bleibt; die üblichen Verschlüsse sind mit Sorgfalt auf Durchlässigkeit zu prüfen. 3. Die übliche Methode, das Bier durch Flaschenfüllapparate laufen zu lassen, ist verwerflich, sofern bei diesen Apparaten das Bier der Luft ausgesetzt wird und seinen Kohlensäuregehalt zum Teil verliert. 4. Das Bier muss von vornherein so viel Kohlensäure in sich enthalten, dass eine Entwicklung in der Flasche völlig überflüssig und unmöglich wird. 5. Bierabfüllapparate mit Gegendruck, insbesondere mit Kohlensäure-Gegendruck, sind den offenen Apparaten in jeder Beziehung vorzuziehen. 6. Die unter gewöhnlichem Druck vorhandene oder durch Spunden erhöhte Menge Kohlensäure genügt nicht, um das Bier auf längere Zeit zu conserviren; das Bier bedarf vielmehr der Hinzufügung künstlicher Kohlensäure, so dass von Anfang an ein Druck von 2—3 Atmosphären im auf Flaschen befindlichen Bier herrscht. (Wochenschr. f. Br. 1886, 770.)

7. Nebenproducte.

Der Speisebottich für Malztreber-Trockenapparate von J. Schwalb in Magdeburg vermag die tägliche Trebermenge aufzunehmen. Bei der Verarbeitung wird stets von oben eine ganz dünne Treberschicht abgenommen und den Trockenapparaten zugeführt. Es erfolgt daher eine sehr langsame Entleerung des Bottichs, wodurch die oberen Treber teils durch Verdunstung, teils durch Absickern des Wassers vorgetrocknet werden. Die Einrichtung des Apparates besteht nach Fig. 174 aus einem weitmaschigen, als Gefässmantel und Durchlassöffnung zugleich dienenden Sieb *l l*, durch welches die mittelst der Zugstange *m*, der Stossfeder *r*, eines Doppelhebels und Daumenrings in Thätigkeit gesetzte Sammel- und Ausstossschaufel *k* die Treber wirft. Die aus dem Querarm ss^1 mit Rollenwelle vv^1, den Schneckenvorgelegen wx und w^1x^1, bestehende Regulirvorrichtung bewirkt, dass zum Speisen stets die oberen vorgetrockneten Treber dem Bottich entnommen werden. (D. P. 35086.)

Fig. 174.



Die Firma G. Fritsch & Co. hat in Posen eine Biertreber-Trockenanlage begründet. Die Fabrikation wird mit Dampf betrieben, der Trockenapparat ist so eingerichtet, dass die nassen Treber 20—22 Minuten, nachdem dieselben in den Apparat gelangt sind, diesen vollständig trocken verlassen, ohne dass sie einer höheren Temperatur als der des ungespannten Wasserdampfs ausgesetzt waren (Wochenschr. f. Br. 1886, 723).

Ueber die Conservirung der Biertreber berichtet Farsky. Derselbe hält das Trocknen der Treber in einem warmen Luftzug auf einer Malzdarre für die geeignetste Conservirungsmethode; die anderen Methoden des Einmietens, Centrifugirens und Abpressens der Treber sind mit bedeutenden Verlusten an Nährstoffen verknüpft (Wochenschr. f. Br. 1886, 724).

Arnold constatirte bei Fütterungsversuchen mit getrockneten Biertrebern, dass die Ausnützung der stickstofffreien Extraktstoffe verhältnissmässig gering ist; er hält im Uebrigen die trocknen Treber sowol ihrer

quantitativen Zusammensetzung, als auch ihrer Verdaulichkeit nach für ein ausgezeichnetes Kraftfutter.

Weitzmann sagt, dass die Wirkung der getrockneten Biertreber bezüglich der Milchsecretion derjenigen der frischen quantitativ und qualitativ in nichts nachsteht.

Statistik.

In Grossbritannien wurden im Finanzjahre 1885/86 27194893 Barrels Bier gebraut; consumirt wurden im Vereinigten Königreich 26675990 Barrels, exportirt 518903, importirt 24246 Barrels. Der Nettoertrag der Biersteuer ergab 8403581 £. Gerste wurde 1886 auf 2423060, Hopfen auf 70127 Acres (à 40·467 Ar) gebaut, geerntet wurden 78309607 Bushels Gerste (à 36·348 l) und 776154 Crts. Hopfen (à 50·802 kg).

In Frankreich brauten 1885 2722 Brauereien 8009922 hl zur Versteuerung gelangendes Bier. An Steuern wurden eingenommen 27763281 Francs. Eingeführt wurden im Ganzen 333415 hl, wovon aus Deutschland 272340·08 hl im Werte von 14978996 Frcs., ausgeführt nur 27432 hl. Im Jahre 1886 waren 3863 ha mit Hopfen bebaut, die einen Ertrag von 49395 Ctr. lieferten.

In Russland bestanden 1885 1541 Bier- und 550 Meth-Brauereien. Gebraut wurden ungefähr 3437280 hl Bier; die Metherzeugung ist nur ganz unbedeutend. Die Bierbrauereien haben an Accise 4666877 Rubel und an Patentsteuer 181055 Rubel, die Methbrauereien an Accise 27844 Rubel und an Patentsteuer 5688 Rubel entrichtet. An Gerste wurden im europäischen Russland 1886 geerntet 23000000 Tschetwert (à 2·099 hl).

In Belgien producirten im verflossenen Etats-Jahre 2615 Brauereien 9366965 hl Bier und Weinessig, importirt wurden 146754 hl, ausgeführt nichts. An Gerste wurden 49603676 kg (davon 34025613 kg nach Deutschland) und an Hopfen 4791397 kg (davon 7518 kg nach Deutschland) ausgeführt, dagegen eingeführt an Gerste 167987570 kg (davon 1447285 kg aus Deutschland), an Hopfen 2040453 kg (davon 1405803 kg aus Deutschland).

In Bayern producirten 1885 5369 Braunbierbrauereien 12414197 hl und 1618 Weissbierbrauereien 245908 hl Bier; dazu kommen noch 386083 hl sogenanntes Nachbier. An Malz verbrauchten sämtliche Braunbierbrauereien 5510885 hl, sämtliche Weissbierbrauereien 56299 hl. Die Einnahmen an Braumalz-Aufschlag betrugen 33561501 Mk. Die Bier-Ausfuhr belief sich auf 1381382·28 hl, die Einfuhr im Ganzen auf 40014·02 hl.

In den Vereinigten Staaten belief sich der Verkauf an Malzgetränken im Fiskaljahr 1885/86 auf 20376475 Barrels (à 31 Gallonen). Eingeführt wurden in Flaschen und Krügen 968320 Gallonen im Werte von 817232 Dollars, in anderen Umschliessungen 1287873 Gallonen im Werte von 414156 Dollars. Ausgeführt wurden in Flaschen 352898

Dutzend im Werte von 590608 Dollars, nicht in Flaschen 233941 Gallonen im Werte von 76755 Dollars. An Hopfen wurden exportirt 13665661 Pfd., wovon 13289310 Pfd. nach Grossbritannien gingen.

In Italien sind im Betriebsjahr 1885/86 producirt worden 164833 hl Bier, im Kalenderjahr 1885 sind producirt worden 153188 hl, eingeführt 79717 hl, ausgeführt etwa nur 200 hl.

Die Gesamthopfenproduction der Welt betrug 1886 1846810 Ctr., der jährliche Hopfenverbrauch der Welt beträgt 1664000 Ctr., davon entfallen auf Deutschland 624610 resp. 364000 Ctr.

1. Biergewinnung im Deutschen Reichssteuergebiet im Etatsjahr 1885/86.

Etatsjahr	Zahl der im Betrieb gewesenen Brauereien	Darunter gewerbliche Brauereien	Menge der verwendeten steuerpflichtigen Braustoffe		Menge des gewonnenen Bieres				Zur Herstellung von 1 Hektoliter Bier wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet	
					obergäriges	untergäriges	zusammen			
			Getreide	Surrogate			1000 hl	auf den Kopf	Getreide und Reis	Surrogate
			t	t	1000 hl	1000 hl		l	kg	kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1885/86 . . .	10365	9326	487501	3045[1])	8081·2	16209·5	24290·7	68	20·09	0·10
1884/85 . . .	10520	9461	493281	2843	8368·4	16245·0	24613·4	—	20·1	0·09

2. Ertrag der Zölle und Verbrauchssteuern vom Bier im Reichssteuergebiet.

Etatsjahr	Bruttoertrag der Brausteuer	Eingangszölle von aus dem Auslande eingeführtem Bier	Uebergangsabgaben von dem aus Süddeutschland zugeführten Bier	Bruttoertrag der Steuer und des Zolls Spalte 2—4	Rückvergütungen für ausgeführtes Bier	Nettoertrag der Steuer und des Zolls		Steuerertrag (vgl. Spalte 2 auf 1 hl
						im Ganzen (Spalte 5 minus 6)	auf den Kopf	
	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1885/86	20057·4	479·0	1999·1	22535·5	437·4	22098·1	0·62	0·83
1884/85	20012·7	504·1	1821·2	21843·8	494·3	19518·4	0·62	

3. Bruttoerträge an Brausteuer im Zollgebiete des Deutschen Reiches.

Etatsjahr	Gesamt-Einnahmen vom Bier						Steuer auf 1 hl erzeugtes Bier	Bierabgabe auf den Kopf der Bevölkerung
	Verwaltungsbezirke					Zusammen		
	Reichssteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsass-Lothringen			
	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ		ℳ	ℳ
1885/86 . . .	22098·0	30082·2	7021·2	4116·3	1561·5	64879·2	1·58	1·41

[1]) Hierunter Reis: 654·7 t; Zucker aller Art: 1617·5 t; Syrup aller Art: 231·9 t.

4. Vergleichende Uebersicht der Biergewinnung im Reichssteuergebiet und in den übrigen deutschen Staaten.

Etatsjahr	Biergewinnung der einzelnen Steuergebiete					Auf den Kopf der jeweiligen Bevölkerung entfallen				
	Reichssteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsass-Lothringen	im Reichssteuergebiet	in Bayern	in Württemberg	in Baden	in Elsass-Lothringen
	1000 hl	1000 hl	1000 hl	1000 hl	1000 hl	1	1	1	1	1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1885/86 . . .	24 290·7	12 665·7	2 878·8	1 244·5	690·7	68	284	144	78	44
1884/85 . . .	24 613·4	12 608·5	3 027·6	1 235·8	801·7					

5. Bierverbrauch im Deutschen Zollgebiet für das Etatsjahr 1885/86.

Etatsjahr	Biergewinnung	Einfuhr von Bier	Zusammen Spalte 2 und 3	Ausfuhr von Bier	Berechneter Verbrauch	
					überhaupt (Spalte 4 minus 5)	auf den Kopf Liter
	1000 Hektoliter					
1	2	3	4	5	6	7
1885/86	41 837	104	41 941	1 211	40 730	88·0
1884/85	42 874	105	42 479	1 154	41 325	90·3
14jähriger Durchschnitt	39 021	99	39 120	726	38 394	87·8

6. Ein- u. Ausfuhr im Deutschen Reiche betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886		im Jahre 1885	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Bier aller Art, auch Meth . . .	155 991	1 298 399	131 631	1 606 522
„ Hopfen	12 212	176 225	13 848	126 728

Wilhelm Windisch.

XXXI. Spiritus.

1. Rohmaterial.

Ueber Kartoffelfäule durch Insectenlarven berichtet Prof. F. Cohn-Breslau (Zeitschr. f. Sp. 1886, 384).

F. von Theusen fand, dass die Schachtelhalme eine äusserst verheerende Kartoffelkrankheit dadurch verursachen, dass der auf ihnen vegetirende Pilz *Pythium Equiseti Sadeb.* auf die Kartoffelknollen übergeht (Zeitschr. f. Sp. 1886, 433).

Heinzelmann berichtet über unnormale Bestandteile der diesjährigen Kartoffeln, die anscheinend neben gutem Malz und guter Hefe die Ursache schlechter Vergärungen sind (Zeitschr. f. Sp. 1886, 497).

Ueber die besten Methoden der Aufbewahrung der Kartoffeln äussert sich G. Neuhauss-Selchow (Zeitschr. f. Sp. 463).

Im Laboratorium der Spiritusfabrikanten zu Berlin wurden Kartoffeln von ausnehmend hohem Stärkegehalt untersucht. Die Analyse ergab bei zwei Proben:

Trockensubstanz	33·44	31·65
Stärke	28·47	26·17

Ueber Gerste siehe unter Bier, 1. Seite 321.

Man benutzt jetzt mit Erfolg den in der Sojabohne in reichlicher Menge enthaltenen vergärbaren Zucker und das ebenfalls reichlich vorkommende diastatische Ferment, um in Maischen grössere Ausbeuten zu erzielen. Die Untersuchungen von Stingl, Gruber und Morawski über die Sojabohne ergaben Folgendes: 1. Durch das in ihr vorhandene, sehr wirksame diastatische Ferment übertrifft die Sojabohne in Bezug auf verzuckernde Kraft jede bisher bekannte Rohfrucht. 2. Dieses Ferment verwandelt, wenn die Bohnen in kleinen Mengen angewendet werden, etwa $^2/_3$ des umgewandelten Stärkemehles in Zucker und etwa $^1/_3$ in Dextrin. Es ähnelt in dieser Beziehung dem diastatischen Ferment der Gerstenrohfrucht und unterscheidet sich wie dieses von dem Enzym des Gerstenmalzes, welches letztere um so mehr Dextrin und um so weniger Zucker bildet, je kleiner die Menge des Malzes im Vergleich zur Stärkemenge ist, auf welche dasselbe einwirkt. 3. Die Sojabohnen enthalten nur sehr wenig Dextrin, die für Dextrin gehaltenen Extractivstoffe sind ein Gemisch verschiedener Zuckerarten, welche in der Menge von etwa 12 Proc. in der Sojabohne vorkommen und durch leichte Vergärbarkeit ausgezeichnet sind (Monatshefte Chem. 1886, 176).

Die Verwendung von Topinambur für die Spiritusgewinnung gewinnt in Belgien immer mehr an Umfang. Nach Petermann-Gembloux ist die Zusammensetzung der Topinambur folgende: Wasser 77·68, in Zucker überführbare Kohlehydrate 14·33, andere Kohlehydrate 5·37, Fett 0·18, Rohprotein 1·35, Asche 1·10, Gesamtstickstoff 0·22, eigentliche Eiweisskörper 0·79 (Rev. univ. de la Dist. 1886).

Märcker erstattete (Ergänzungsheft zur Zeitschr. f. Sp. Jahrg. 1887) einen Bericht über die vom Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland veranstaltete Enquête über die Verbreitung der verschiedenen Kartoffelvarietäten, die Art ihres Anbaues, die Höhe der Erträge, den Stärkemehlgehalt der verschiedenen Varietäten, die Spiritusausbeute, die Düngung, die Pflege der Kartoffel während des Wachstums, die Aufbewahrungsart, den Rückgang des Stärkemehls im Winter etc.

2. Dämpfen.

Nach dem Verfahren von Carl Pieper in Berlin, Kartoffeln und Rüben mit heisser Luft zu kochen, werden die Wurzelfrüchte in den bekannten Henze'schen Hochdruck-Dämpfern einem Strom erhitzter Luft ausgesetzt und hierdurch nicht nur gar gekocht, sondern auch von einer grossen Menge Wasser befreit, so dass sich beispielsweise auch aus wasserreichen Kartoffeln

genügend concentrirte Maischen gewinnen lassen. Die gekochten Wurzelfrüchte sollen auch sehr widerstandsfähig gegen Fäulnis sein (D. P. 36291).

Ueber das Dämpfen und Ausblasen stärkereicher Kartoffeln berichtet eingehend die Zeitschr. f. Spir. 1886, 481, 487, 496, 497, 504.

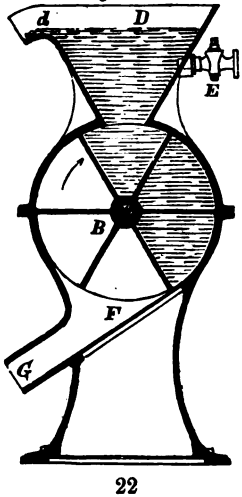
3. Maischen.

a) **Theorie der Fermentwirkung.** C. J. Lintner jun. hat Diastase rein dargestellt und analysirt. Sie hat folgende Zusammensetzung: C = 46·66, H = 7·35, N = 10·42, S = 1·12, O = 32·91, Asche = 4·79. Die Zusammensetzung der Diastase weicht wesentlich von der der Eiweisskörper ab. Reine Diastase reducirt nicht Fehling'sche Lösung, setzt beim Kochen Flocken ab, ebenso auf Zusatz von Salzsäure; die Flocken lösen sich aber in Natronlauge. Auf Zusatz von Essigsäure, Sublimat, Bleiessig, Ferrocyankalium entstehen Niederschläge; mit Salpetersäure und Millons-Reagens Eiweissreaction. Trockne Diastase mit wenig rauchender Salzsäure gelinde erwärmt, giebt eine intensive Violetfärbung; auch reagirt sie auf Guajaktinctur (Schönbein'sche Reaction auf Fermente). Lintner vermutet, dass die Diastase ein Oxydationsproduct gewisser Proteïnstoffe darstellt (Journ. prakt. Ch. **34**, 1886).

Bungener & Fries fanden, dass die Diastase der Gerste wol fähig ist, verflüssigte Stärke zu verzuckern, nicht aber Stärkekleister zu verflüssigen. Dem Malz schreiben sie zwei Enzyme zu, eins, das erst während der Keimung gebildet wird, und ein zweites, das verzuckernde, welches schon in der Gerste enthalten ist (Z. f. d. ges. Brauw. 1886, Nr. 13). C. J. Lintner jun. bestätigt und ergänzt diese Befunde (Z. f. Sp. 1886, 383).

J. R. Duggan bestimmte die diastatische Wirkung und fand: die Menge der verzuckerten Stärke ist proportional der Zeit der Einwirkung der Diastase; erst wenn ein Drittel der Stärke verzuckert ist, wird die Umwandlung verlangsamt. Die Menge der gebildeten Maltose wächst bis zu einer bestimmten Grenze proportional mit der angewandten Malzlösung; 5 cbcm verwandeln 4·7 mal so viel Stärke als 1 cbcm, 7 cbcm nur noch das 5·8fache.

Fig. 175.

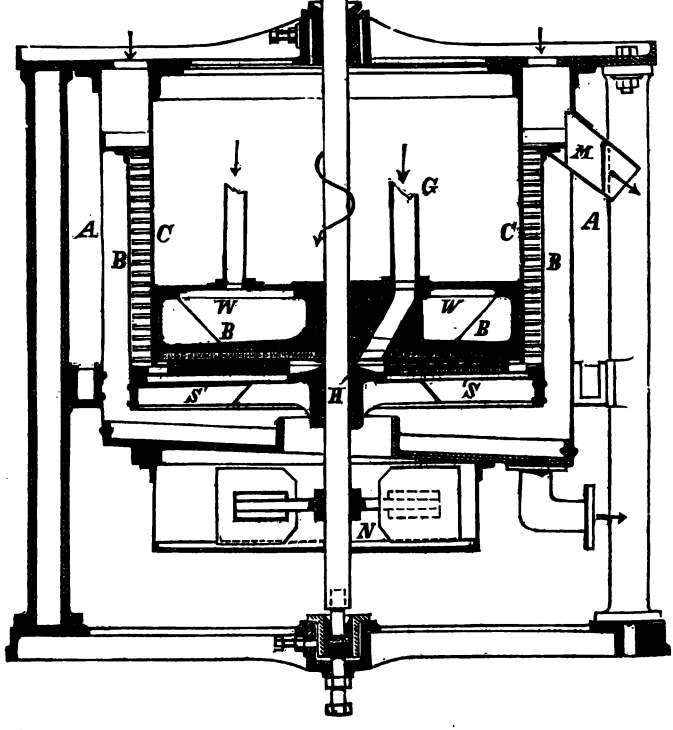


H. Goldschmidt-Kopenhagen ermittelte, dass sich in der atmosphärischen Luft wenigstens ein Schimmelpilz befindet, welcher eine diastatische Wirkung hat und der wahrscheinlich diese Eigentümlichkeit während eines jüngeren Stadiums seines Wachstums besonders besitzt (Z. physiol. Chem. **10**, 299, 1886).

b) **Malzbereitung.** W. H. Uhland in Leipzig-Gohlis hat einen Apparat zum Absondern der Keime und Hülsen von dem Malzschrot construirt, Fig. 175,

welcher eine in Kammern eingeteilte mit dem Gehäuse wasserdicht abschliessende rotirende Trommel *B*, einen Trichter *D* und ein Sieb *F* neben dem Ausgussstutzen *G* besitzt. Der geschrotene Mais gelangt in den mit Wasser angefüllten Trichter und trennt sich in Folge des verschiedenen specifischen Gewichtes seiner Bestandteile derart, dass die leichteren Keime und die Hülsen sich an die Oberfläche des Wassers begeben, von wo aus sie durch das aus der Leitung *E* nachströmende Wasser über den Ausguss *d* fortgeschwemmt werden, während die schwereren Kernteile untersinken, in eine der Kammern der Trommel gelangen und bei der langsamen Rotation derselben dem Ausgussstutzen *G* zugeführt werden, das Wasser dagegen durch das Sieb *F* abläuft. Der Apparat ist für die Stärkefabrikation, Brennerei und ähnliche Gewerbe bestimmt, in welchen die Keime des Maises nicht mit benutzt werden können (D. P. 36200).

Fig. 176.



Bei der Getreide-Waschmaschine von G. Luther in Braunschweig rotirt zwischen zwei feststehenden Cylindermänteln *A C* ein durchbrochener Cylindermantel *B*, welcher in Gemeinschaft mit dem Siebboden *S* einen cylindrischen Behälter bildet. Der Boden des inneren Cylinders bildet auf der Unterfläche eine scheibenförmige Bürste *B* und enthält einen Wasser-

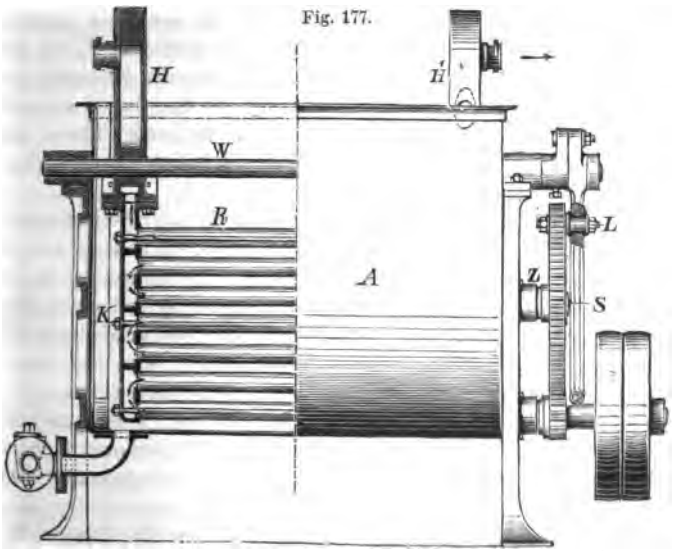
kasten *W*, aus welchem zahlreiche kleine Durchbohrungen in die Bürste führen. Das Getreide, welches gewaschen werden soll, fällt durch das Rohr *G* auf den Streuteller *H*, wird in Folge der Centrifugalkraft in den Spalt zwischen der Bürstenfläche *B* und der rotirenden Siebfläche *S* geschleudert, um von den Bürsten energisch bearbeitet zu werden, während es gleichzeitig von dem aus dem Wasserkasten sich ergiessenden Wasser bespült wird. Nach Verlassen der Bürsten steigt das Getreide in Folge der am inneren Cylindermantel *C* befestigten schrägen Schaufeln am mittleren Mantel *B* empor, wobei das anhaftende Wasser abgeschleudert wird, und verlässt die Maschine durch den Ausflussstutzen *M*. Der direct an der Achse der Maschine angebrachte Exhaustor *N* saugt während der Reinigung durch die oberen Oeffnungen des Cylinderdeckels Luft ein, welche das noch feuchte Getreide zur Abtrocknung durchstreicht (D. P. 36369).

c) **Maischen und Kühlen.** Saare erhielt beim Einmaischen von 64 Ctr. Kartoffeln dasselbe Resultat wie beim Einmaischen von 65 Ctr. Es macht dies pro 100 Liter Maischraum 1·7 Ltr. Kartoffeln aus.

Der horizontale Maisch-, Misch- und Kühlapparat von der Actiengesellschaft für den Bau landwirtschaftlicher Geräte etc. H. F. Eckert in Berlin hat ein Rührwerk, dessen hohle Rührflügel aus U-förmig gebogenen Röhren bestehen, welche durch ringförmige Hohlkörper auf einer massiven Welle in Verbindung mit einander stehen. Sie lassen sich daher leicht auseinandernehmen, reinigen und nachsehen, was bei den bisherigen Rührwerken oft schwierig ist. (D. P. 35237.)

Dieselbe Actiengesellschaft hat eine Neuerung angebracht an horizontalen Maisch- und Kühlapparaten in Wannenform mit schwingenden Kühl-

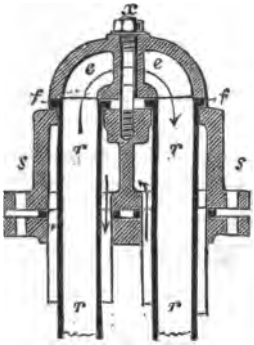
Fig. 177.



körpern. Oberhalb der Welle *W* und ausserhalb der Maische sind Hohlkörper HH^1 angebracht, an welche Gummischläuche für die Zu- und Ableitung des Kühlwassers anschliessen. Mit den Hohlkörpern stehen mehrere aus parallelen Rohren *R* und verbindenden Wasserkammern *K* zusammengesetzte halbseits radial um die Welle verteilte Kühlkörper in Communication, derart, dass das Kühlwasser nach einander sämtliche Kühlrohre auf schlangenartig hin- und herführendem Wege durchläuft. Um die Kühlkörper in Schwingung zu versetzen, ist an der Welle *W* ein geschlitzter Hebel oder eine Schleife *S* befestigt, in welcher ein Lager *L* mit einem Bolzen verschiebbar gleitet. Letzterer ist in einem Schlitz eines Zahnrades *Z* verstellbar befestigt, so dass bei dessen Drehung das mit demselben eine Kreislinie beschreibende Lager in der Schleife sich auf- und abbewegt, indem es letzterer selbst seitliche oscillirende Bewegungen erteilt. Durch Verstellung des Bolzens in dem Schlitz des Zahnrades kann die Grösse des Oscillations- oder Ausschlagswinkels beliebig geändert werden. (D. P. 37227.)

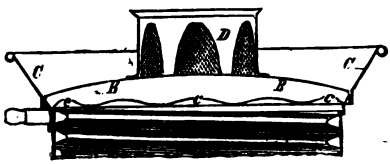
Verbindungskopf für die Kühlrohre an einem Maisch- und Kühlapparate von Veneluth und Ellenberger in Darmstadt. Die Kühlvorrichtung, für welche der Verbindungskopf benutzt wird, besteht aus einem hohlen gekammerten, den Maischbottich überdeckenden Stege und daran befestigten senkrechten Field'schen Doppelrohren, d. h. einseitig geschlossenen Rohren mit einem engeren offenen inneren Rohre, durch welche das Kühlwasser circulirt. Der Verbindungskopf selbst bildet ein gekrümmtes Rohr *e*, dessen Ränder durch eine in den Steg eingreifende Schraube *x* auf die Flantsche *f* der inneren Rohre *r* zweier benachbarter Kammern und mit diesen gleichzeitig auf den Steg *s* gepresst und abgedichtet werden. Es genügt hierbei das einfache Lösen der Schraube *x*, um beide innere Rohre herauszuziehen und von Wasseransatz reinigen zu können. (D. P. 35002.)

Fig. 178.



Die Verteilungsvorrichtung an dem Cylinder-Berieselungs-Kühlapparat von H. Blume in Wittenberg besteht aus einem abnehmbaren Deckel *B* mit Ausbuchtungen *c*, einem Siebstutzen *D* und einem Trichterrande *C*. Die zu kühlende Flüssigkeit verteilt sich aus dem Siebstutzen unter Zurücklassung etwaiger abfiltrirbarer Teile gleichmässig über den Deckel und fliesst durch den Spalt zwischen Deckel und Trichterrand und die Ausbuchtungen auf die innere cylindrische Wellblechfläche. (D. P. 37179.)

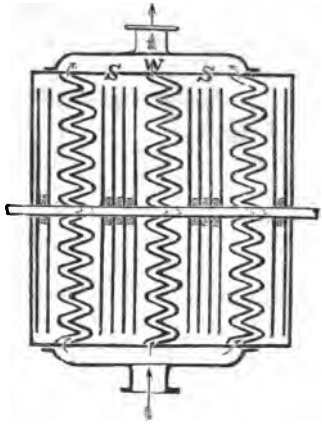
Fig. 179.



Bei den Condensations- und Kühlapparaten von Ed. Theisen in Lin-

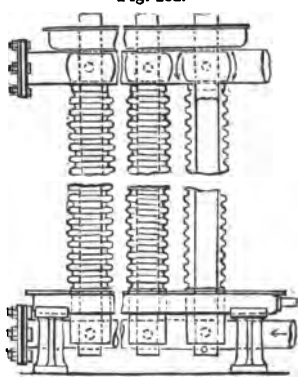
denau-Leipzig sind die Kühlkörper aus parallel liegenden Wellblechen *W* oder Schlangenrohren oder Röhren hergestellt und liegen in mit Kühlwasser gefüllten Gefässen. Diesem wird durch schnell rotirende Scheiben *S* oder auf- und abbewegte Platten fortwährend eine sehr grosse Oberfläche gegeben, so dass die durch die lebhafte Verdunstung erzeugte Abkühlung genügt, trotz der Wärmezufuhr in Folge der Condensation des Dampfes oder der Hindurchleitung der heissen Flüssigkeit das Kühlwasser beständig kühl oder doch wenigstens auf einer zur Condensation genügenden Temperatur zu erhalten. In der Patentschrift sind sehr mannigfache Modificationen der Apparate beschrieben und abgebildet. Bei allen wird an Kühlwasser nur soviel verbraucht, als durch die Verdunstung verloren geht, und es soll daher nach den angestellten Versuchen zur Condensation von 3 kg Dampf nur etwa 1 l Kühlwasser statt 18 l Wasser auf 1 kg Dampf beim bekannten Einspritz-Condensationsverfahren erforderlich sein. (D. P. 37534.)

Fig. 180.



Die Rieselfläche des Oberflächen-Berieselungs-Kühl- oder Condensationsapparats von J. C. H. Dietze in Dresden ist im Gegensatz zu den bekannten flachen oder cylindrischen Wellblech-Kühlern aus einer Reihe neben einander stehender Wellblechrohre mit eingesetztem beiderseits offenen Innenrohre gebildet. Diese Anordnung gestattet, Kühlwasser von starkem Druck anwenden zu können, ohne die Innenseite der Wellenflächen zu versteifen, und lässt ausserdem eine beliebige Vergrösserung des Kühlers durch Hinzufügung weiterer Wellblech-Rohre zu. Die Innenrohre, welche ebenfalls gewellt oder ringförmig gerippt sein können, bringen das Kühlwasser in enge wechselnde Berührung mit der Rieselfläche und geben auch der Luft Gelegenheit, beim Hindurchstreichen durch sie an der Kühlung teilzunehmen. (D. P. 37088.)

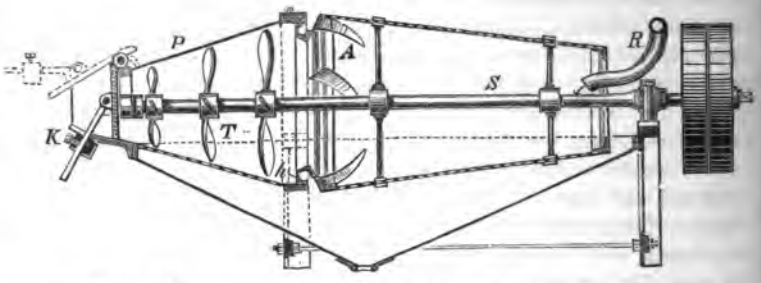
Fig. 181.



Apparat zum Entschalen und Reinigen der Maische von Ernst Müller in Bromberg, Fig. 182. An eine rotirende mit Auswurfsschaufeln *A* versehene conische Siebtrommel *S* schliesst sich ein in derselben Achse liegender stillstehender conischer Presscylinder *P* an. In die Siebtrommel ergiesst sich die zu entschalende Maische durch das Rohr *R*, und die dabei sich ergebenden Rückstände werden durch die Auswurfsschaufeln *h* in den Presscylinder geworfen

und durch Transportschnecken-Segmente *T* oder eine Transportschraube erfasst und durch Hindurchdrücken durch ein verengtes Mundstück mit be

Fig. 182.



lasteter Klappe *K* ausgepresst. Die aus der Siebtrommel und dem Presscylinder abfliessende Maische sammelt sich in einem sich unter beiden hin erstreckenden Trichter. (D. P. 37232.)

4. Gärung.

a. **Theorie der Gärung.** Marpmans hat die Mikroorganismen der Kuhmilch untersucht und dabei eine Anzahl verschiedener Spalt- und Hefepilze gefunden und rein gezüchtet. Es fanden sich darunter fünf verschiedene Species von Spaltpilzen, welche eine mehr oder weniger starke Milchsäuregärung — sowol von Milch- als Rohrzucker — bewirken. Diese fünf Spaltpilze unterscheiden sich mikroskopisch durch ihre Form, makroskopisch durch ihre Reinculturen und physiologisch durch die Art der Milchsäuregärung; ferner werden einige durch Aufkochen getötet, andere nicht. Es giebt demnach verschiedene Milchsäurefermente, welche als geformte Fermente unter den Spaltpilzen angetroffen werden. Das Milchsäureferment ist kein einheitlicher Pilz. (Arch. Pharm. 1886, 243.)

Ueber intramoleculare Atmung und Gärthätigkeit der Schimmelpilze stellte N. W. Diakonow Untersuchungen an. Ber. Deutsch. botan. Ges. **4**, 2.

U. Gayon und G. Dupetit haben in dem basisch salpetersauren Wismut ein neues Mittel gefunden, die secundären Gärungen in den Branntweinbrennereien zu verhindern. C. r. **103.**)

U. Gayon und E. Dubourg haben in einer Mucorart — ***Mucor circinelloides*** — eine neue Hefe entdeckt, welche die doppelte Eigenschaft besitzt, Stärke und Dextrin in Zucker zu verwandeln und die so gebildeten Producte zur Vergärung zu bringen. Dieser Schimmel vermag auch Rohrzucker in Alkohol zu verwandeln, ohne ersteren vorher zu invertiren.. (C.r. **103.**)

Reinke hält das Lackiren der Gärbottiche mit Bottichlack (Schellacklösung) für ratsamer, als das Ueberziehen derselben mit Paraffin, da dieses Anlass giebt zur Bildung von Bacterienherden (Z. f. Spiritusind. 1886, 489).

Die Frage der Schaumgärung wurde im vergangenen Jahre von verschiedenen Seiten erörtert. In den meisten Fällen trug weder die Hefe, noch die Maische selbst die Schuld an dieser lästigen Erscheinung, vielmehr wurde allgemein das allzu heftige Schlagen der Maische durch den Rührapparat als Grund der Schaumgärung beobachtet (Z. f. Spiritusind. 1886, 464, 473, 499, 513, 527).

Die Maschinenfabrik Möller & Hollberg in Grabow bei Stettin streicht die eisernen Spiritusreservoire mit Cementbrei an (Z. f. Spiritusind. 1886, 443).

M. Brockmann-Breslau fabricirt Filterkohlen zum Entfuseln von Branntwein. Weiche Laubhölzer (Weide, Pappel, Aspe, Linde) und die Wurzeln der Abies-Arten werden in Meilern gekohlt, wiederholt ausgeglüht und dann gemahlen. Am besten wirkt reine Staubkohle, doch ist der Betrieb dabei verlangsamt. Eine Mischung, halb Gries, halb Staub, ist vorzuziehen (Z. f. Spiritusind. 1886, 357).

Der schwedische Ingenieur Westerlund hat eine Kohle erfunden, die er Diamantkohle nennt, die schwer verbrennlich ist und angeblich eine Modification zwischen Diamant und Graphit ist. Sie besitzt gleich der Holzkohle in hohem Grade die Eigenschaft, gasförmige Körper aufzusaugen und übertrifft dieselbe in dieser Hinsicht wegen ihrer grösseren Porosität. Sie soll ein ausgezeichnetes Material sein zum Filtriren und Entfuseln von Spiritus und Branntwein (Z. f. Spiritusind. 1886, 465).

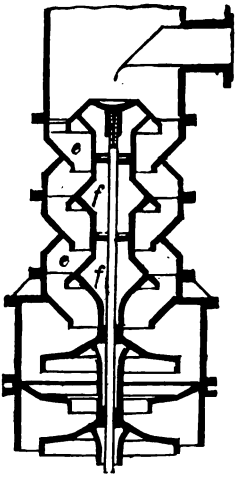
Apparat zur Rectification von Rohspiritus von H. Deininger in Berlin. Die Destillirblase, in welcher der Rohspiritus mit Chemikalien behandelt wird, ist mit einem Dome versehen, in welchem auf Siebböden abwechselnd Schichten von Porcellankugeln und Glas- oder Schlackenwolle lagern, auf welchen sich die von den Spiritusdämpfen mitgerissenen Chemikalien niederschlagen und zurückgehalten werden (D. P. 35510).[1])

A. F. Bang und M. Ch. A. Ruffin in Paris wenden zum Ausschütteln des Fuselöls aus dem verdünnten Rohspiritus statt Petroläther das weniger feuergefährliche, höher siedende Petroleum an. Zur Reinigung des Petroleums von dem aufgenommenen Fuselöl nehmen sie eine nur geringe Menge von 90grädigem Spiritus (0·4—0·5 Proc.), welcher, da er weniger Wasser enthält, in umgekehrtem Processe dem Petroleum das Fuselöl wieder entzieht. Die Behandlung des verdünnten Rohspiritus mit dem Petroleum, welche das Ausschütteln und Absetzenlassen der Laboratoriumspraxis ersetzen soll, erfolgt in der Weise, dass der Rohspiritus in absteigender Richtung einen hohen von Siebeinlagen durchsetzten Cylinder (eine Colonne) durchfliesst, welcher mit dem Petroleum sowie zur besseren Verteilung des Spiritus mit einem porösen Stoffe, z. B. Schwammabfällen, gefüllt ist. Hierbei soll der Spiritus, welcher continuirlich durch ein bis zum oberen Niveau vom Boden emporgeführtes Ueberlaufrohr abfliesst, vollkommen vom Fuselöl gereinigt werden (D. P. 37355).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 300.

Neuerung an Ilges'schen Maischdestillirsäulen von Robert Ilges in Bayenthal. Die obersten Böden der Destillirsäule, in welcher die Maische eine ununterbrochene Flüssigkeitssäule bildet, sind jetzt derart geformt, dass unter Vermeidung aller überflüssigen schädlichen Räume Maische und Dämpfe in Form von dünnen Bändern rasch und glatt an einander vorbei und durch einander geführt werden, wobei die kalte Maische auf einem langen Wege allmälig erhitzt wird und deshalb Dephlegmation erfolgt. Die Wandung der Säule ist nämlich eingeschnürt und mit vorspringenden Ringen *e* versehen, und die mittleren Teller *f* nehmen den centralen Raum völlig ein und schmiegen sich in der Form der Wandung an (D. P. 38235).

Fig. 183.



5. Untersuchung von Spiritus.

Windisch empfiehlt zum Nachweis des Aldehyds im Spiritus das salzsaure m-Phenylendiamin. Man löst eine geringe Menge davon in der doppelten Menge heissen destillirten Wassers und giesst diese Lösung tropfenweise zu dem zu untersuchenden in einer weissen Porcellanschale befindlichen Spiritus. Die Lösung sinkt zu Boden und bildet da, wo sie den darüber stehenden Spiritus berührt, je nach der Menge des vorhandenen Aldehyds eine gelbrot bis schwach gelb gefärbte Zone. Auf diese Weise lässt sich Aldehyd in einer Verdünnung von 1 : 100000 noch deutlich nachweisen (Z. f. Spiritusind. 1886, 519).

Reinke untersuchte Benedictiner-Liqueur von A. Legrand aîné zu Fécamp und fand: Spec. Gew. 1·0796, Alkohol 32·62 Gew.-Proc., Extract 36·35, Rohrzucker 33·59 und Asche 0·04 g in 100 g. Der gelbe, dickflüssige Liqueur reagirte neutral, schmeckte stark nach Calmus und Ingwer. Die Asche zeigte Natriumflamme; der Liqueur reducirte Fehling'sche Lösung direct, der Rohrzucker war mithin schon teilweise invertirt (Z. f. Spiritusind. 1886, 529).

Hamberg in Stockholm berichtet über die physiologischen Wirkungen des Branntweinfusels, die er an sich beobachtet hat. 1. Aldehyd, 10—20 Tropfen in Wasser eingenommen, erzeugte schon nach 1—2 Minuten heitere Stimmung mit Pulsbeschleunigung. Die ausgeatmete Luft enthielt Aldehyd. 2. Aethylalkohol geht reichlich in den Harn über, die ausgeatmete Luft enthielt Aethylalkohol. 3. Propylalkohol in 5procentiger Lösung genommen reizte nicht zum Husten. Betäubung oder sonstiges Uebelbefinden wurde nicht verspürt. Die ausgeatmete Luft enthielt eine Spur Propionsäure, der Harn keinen Propylalkohol. 4. Butylalkohol, in derselben Menge wie Propylalkohol genossen, reizte den Schlund und veranlasste Husten. Puls

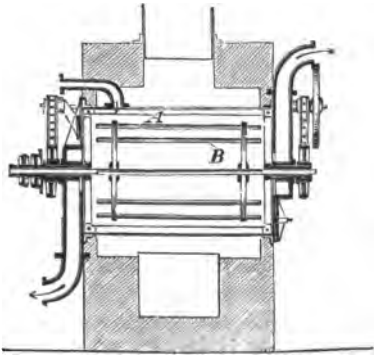
und Stimmung unverändert, nach einer halben Stunde etwas Schläfrigkeit. 5. Amylalkohol. Eine 5procentige Lösung schmeckt äusserst widerwärtig und bewirkt in Mengen von 30—35 cbcm starken Husten und Verdauungsbeschwerden. 6. Ungereinigter Branntwein mit 0·9 Proc. Fusel schmeckte anfänglich höchst unangenehm. Irgend welche üble Folgen hatte der Genuss dieses Branntweins nicht. 7. Eine wässrige Lösung von Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, je 2 cbcm mit 994 cbcm Wasser zu einem Liter verdünnt, also ohne Aethylalkohol, schmeckte zwar sehr unangenehm und reizte etwas zum Husten, hatte aber sonst keine üble Wirkung. Verfasser schreibt daher die üble Wirkung, die der fortgesetzte übermässige Genuss von Spirituosen auf die menschliche Gesundheit ausübt, vorzugsweise dem Aethylalkohol zu (Z. f. Spiritusind. 1886, 335).

Beer stellte 0·3 Proc. als die äusserst zulässige Menge Fusel auf, die im Branntwein vorkommen dürfe. Nach Versuchen von Traube & Bodländer ist diese Zahl zu hoch, da selbst in den billigsten und minderwertigsten Branntweinen diese Menge Fusel kaum enthalten sei, wie sich aus einer ganzen Anzahl von Analysen ergiebt, die mit dem Traube'schen Capillarimeter angestellt wurden. Die beiden letzten Verfasser halten dafür, dass selbst in den Minderqualitäten Branntwein nicht mehr als 0·1—0·15 Proc. Fusel enthalten sein dürfe (Rep. anal. Ch. 1887).

6. Rückstände der Spiritusbereitung.

Vacuumtrockenapparat mit Rührwerk für Schlempe und Treber von Klaunig in München. In dem cylindrischen Kessel sind zwei Rührwerke *A* und *B* angebracht, die sich concentrisch mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen. Das Rührwerk *A* wirkt als Abstreicher, das Rührwerk *B* als Schleuderapparat. (D.P. 35853.)

Fig. 184.



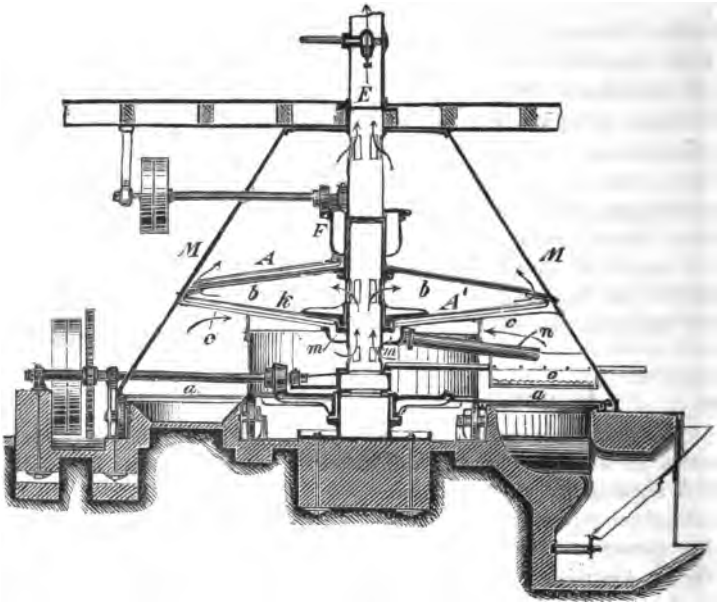
Wittelshöfer hält dafür, dass sich die Schlempe als Futtermittel besser verwertet, als als Düngemittel. Nach seiner Berechnung enthalten 1000 l Schlempe: 6·36 Pfd. Stickstoff, 8·71 Pfd. Kali und 2·72 Pfd. Phosphorsäure (als P^2O^5. (Z. f. Spiritusind. 1886, 444.)

J. Hanak in Pilsen verwandte Schlempe beim Einmischen (Maismaischen) zur Herstellung von Presshefemaischen. Die Gärung war eine sehr träge, die Hefeausbeute schlecht, die Hefe von dunkler Farbe. Die Spiritusausbeute war jedoch grösser. (Z. f. Spiritusind. 1887, 17.)

Trockenapparat für Schlempe von Wirth & Co. in Frankfurt a. M.

Um die Wärme des Dampfes zu verwerten, welcher beim Eindampfen der Schlempe auf der rotirenden ringförmigen flachen Scheibe *a a* entsteht, sind über der letzteren kegelförmige Flächen *b b* und *c c* angebracht, welche samt der Scheibe von einem kegelförmigen Mantel *M* überdeckt sind. Die Schlempe verteilt sich aus dem langsam rotirenden Trichter *F* über die geneigte Fläche *b*, wird von dem Abstreicher *A* ringsum über den Rand der Fläche *b* auf die Scheibe *c* geworfen, hier von einem Arme *k* verteilt und

Fig. 185.



von einem Abstreicher A^1 in den Sammeltrichter *m* abgestrichen, und durch das Rohr *n* auf eine Verteilungsvorrichtung *o* geleitet, welche sie gleichmässig auf die eigentliche Abdampfschale *a a* aufträgt. Ein Exhaustor *E* saugt die von der Abdampfpfanne abziehenden Dämpfe an und führt sie unter den geneigten Pfannen hin, welche dadurch geheizt werden. (D. P. 37641.)

Dieselbe Firma hat auch ihren rotirenden Trockenapparat für Schlempe verbessert, dessen ringförmige Trockenscheibe auf Rollen über einer Feuerungsanlage rotirt. Die Heizgase werden in der ganzen Breite und fast in der ganzen Länge unter der Pfanne in einem Kanale hingeführt und gehen dicht bei der Heizung durch einen tiefer gelegten Zug nach dem Schornstein. Wegen der zur Verbindung der einzelnen Bleche der Pfanne und auch zur Aussteifung nötigen Laschen, die an der unteren Seite der Pfanne sich befinden, kann die zwischen der Heizung und dem Ende des Heizkanals angebrachte Feuerbrücke nicht bis zur Pfanne reichen. Es sind daher hinter

der Feuerbrücke Abstreicher aus dünnem Stahlblech angebracht, welche sich jeder Unebenheit der Pfanne anschmiegen, dadurch einen sicheren Abschluss herstellen und gleichzeitig den sich an der unteren Seite der Pfanne ansetzenden Russ abstreichen. (D. P. 37632.)

7. Presshefefabrikation.

Nach dem Verfahren zum Conserviren von Hefe von H. Böhm in Tornow wird letztere zur Zerkleinerung in kleinere Partikel gesiebt, bei etwa 35° bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis 12 Proc. getrocknet und mit 7·5 Proc. Traubenzucker und 3 Proc. doppeltkohlensaurem Natron vermischt. Die erhaltene trockene Hefe, welche sich ein volles Jahr lang unverändert hält, ist nicht mit dem bekannten, wenig wirksamen trockenen Hefenpulver zu verwechseln. Das Trocknen bei nur gelinder Wärme und das Einhalten des angegebenen Feuchtigkeitsgehaltes ist für die Herstellung durchaus wesentlich; bei grösserem Feuchtigkeitsgehalt zerfliesst die Hefe beim Vermischen mit den Zusätzen sofort. (D. P. 35752.)

Das Verfahren von J. J. W. Peters in Hamburg, den Presshefen- und Hefenschaum, fertige oder halbfertige Presshefe von Unreinigkeiten und schädlichen Pilzen zu befreien, besteht in dem Auswaschen der Hefe mit 1 bis 10 Proc. reinem Branntwein oder absolutem Alkohol, oder dem Zusatz dieser Stoffe zum Auswaschwasser. Ausser der Beseitigung von Unreinigkeiten und schädlichen Pilzen wird auch ein schnelleres Absetzen der Hefe bewirkt. Der zugesetzte Branntwein oder Alkohol wird durch Destillation wiedergewonnen. (D. P. 35679.)

F. Gomolka in Broschütz bei Krappitz, Oberschl., hat einen Hefenkühler mit gleichzeitiger Lüftung der Hefe construirt. In einem doppelwandigen von einer doppelwandigen verticalen Scheidewand durchsetzten gekühlten Cylinder bewegt sich an der Scheidewand hin ein halbmondförmiger Schöpfkasten auf und nieder, welcher die Hefenmaische über den oberen Rand der Scheidewand aus einer Hälfte des Kühlers in die andere schöpft, wobei die Lüftung stattfindet. (D. P. 37638.)

Ueber die Einrichtung und die Function des Gomolka'schen und Bohm'schen Hefenkühlers berichtet ausführlich die Z. f. Spiritusind. 1887, 16. Der erstere kühlt 130—140 l Hefengut mit Wasser von 9° R. in 20—25 Minuten von 40 bis auf 16° R. herunter. Bei dem Bohm'schen Apparat ist die Bewegung des Kühlers insofern eine automatische, als die Bewegung durch das Wasser, welches den Kühler durchströmt hat, selbstthätig erzeugt wird. Der Apparat ist bereits in einer Reihe von Brennereien in Betrieb. Er bewirkt im Vergleich zu einem gewöhnlichen Kühler mehr als die doppelte Leistung, so dass, während der alte Kühler ein Hefengut abkühlte, mit der neuen Vorrichtung zwei Hefenmaischen gekühlt werden, wobei man mit der Kühlung der zwei Hefen noch um eine Stunde früher fertig wird, als die Kühlung mit dem alten Kühler beendet ist.

In Z. f. Spiritusind. 1886, 478 wird über die Farbe der Presshefe berichtet. Der Verf. sucht die verschiedenen Farben von der Art der Gärung abhängig zu machen. Gegen das Blauwerden der Hefe, das in der allmäligen Entwicklung von Spaltpilzen seine Ursache hat, ist die Anwendung von Salicylsäure empfohlen; ob mit Recht, muss dahin gestellt bleiben. Ein Mittel, durch welches man die Farbe der Hefe wirklich beeinflussen kann, besteht im Zusatz von Schwefelsäure zum Maischwasser. Es ist jedoch Vorsicht anzuraten, da bei dieser Manipulation leicht die Gärkraft geschädigt wird; die Hefe verliert ihre Geschmeidigkeit und wird hart wie Leder.

Bei dem neuen Desintegrator der Firma C. G. W. Kappler in Berlin, der nur eine Vorquetsche mit Zuführungswalze hat, wird das zuerst erhaltene Schrot gesiebt, und die groben Teile werden dann noch einmal durchgelassen. Das erhaltene Schrot ist viel mehliger als solches, welches mit Steinen bereitet wird. Die kleinere Nummer des Desintegrators bereitet täglich in 16 Arbeitsstunden genügend Schrot zu 50000 l Maischraum. Z. f. Spiritusind. 1887, 41.)

Ueber die abnorme Ausscheidung stickstoffhaltiger Stoffe der Hefe und anderer Pilze berichten U. Gayon und E. Dubourg. Auf Grund vieler Versuche kommen sie zu dem Schluss, dass die invertirende Kraft einer Hefezelle eng verknüpft scheint mit der Leichtigkeit, mit welcher die Zellhaut die eiweissartigen Bestandteile diffundiren lässt. (C. r. **102**, 978.)

Statistik.

Im Jahre 1886 wurden im deutschen Zollgebiet eingeführt 6470 D.-Ctr. Hefe aller Art, ausser Weinhefe, und 26 873 D.-Ctr. Weinhefe (trockne oder teigartige), ausgeführt wurden 20448 resp. 248 D.-Ctr. Der Einfuhrzoll für Hefe aller Art, ausser Weinhefe, betrug 42 Mark pro 100 kg netto; die Einfuhr von Weinhefe in das deutsche Zollgebiet ist zollfrei.

Preussen erntete 1885 167 857 541 D.-Ctr. Kartoffeln, wovon 28113082 D.-Ctr. oder 16·7 Proc. zur Branntweinerzeugung verwandt wurden. Im Vorjahre wurden von 141800105 D.-Ctr. geernteten Kartoffeln 23770008 D.-Ctr., oder 16·8 Proc. zur Branntweinerzeugung verwandt. Ausgeführt wurden aus Preussen 902 949 hl, aus Sachsen 45 685 hl, aus Hessen 448 hl, aus Mecklenburg 12 911 hl, aus Thüringen und Oldenburg 1 275 hl, aus Braunschweig 7 193 hl, aus Anhalt 4 533 hl, aus Lübeck 65 hl, aus Elsass-Lothringen 200 hl à 100 Proc., aus dem ganzen Reichssteuergebiet demnach 975 259 hl.

In Oesterreich-Ungarn betrug die Spiritusproduction im Jahre 1886 im Ganzen 3011000 hl; davon entfielen auf Oesterreich 1 626 000 hl, auf Ungarn 1 385 000 hl. In Oesterreich betrug die Einnahme durch die Spiritussteuer 9 370 000 Gulden, d. i. 5·77 Gulden pro hl, in Ungarn 9 865 000 Gulden, d. i. 7·12 Gulden pro hl.

Die Production Grossbritanniens ergab 1886:

England und Wales	Schottland	Irland	Vereinigtes Königreich
Gallonen (4·5 l)	Gallonen	Gallonen	Gallonen
12 658 655	9 834 096	7 228 256	29 721 007
Davon wurden exportirt:			
734 152	1 749 044	538 647	3 021 848
Für den Inlandsconsum blieben daher:			
11 924 503	8 085 047	6 689 609	26 699 159

Im Vereinigten Königreich wurden verwandt: Zucker 8 956 Cwts., Melasse 162 997 Cwts. (1 Centweight = 50·8 kg.)

Belgien. Der im Jahre 1886 declarirte Maischraum betrug 2 886 818·37 hl gegen 3 044 399·48 hl im Vorjahr. Die Zahl der landwirtschaftlichen Brennereien belief sich auf 230.

Frankreich. Im Campagne-Jahr 1885/86 (1. Oct. 1885 bis 30. Sept. 1886) wurden producirt 1 902 684 hl Alkohol, gegen 1 893 721 hl im Vorjahr. Der Import betrug 220 166 hl, der Export 269 481 hl; für den Consum blieben 1 856 600 hl. Gegen das Vorjahr nahm der Import zu, der Export ab. In den Niederlanden waren im Jahre 1885 440 Brennereien und 230 Raffinerien thätig. Der Steuerertrag belief sich auf 23 511 956 Gulden. Der Branntweinconsum betrug in Branntwein zu 50 Proc. 9·16 pro Kopf.

In den Vereinigten Staaten waren 1885/86 950 Getreide-, 9 Melasse- und 5 075 Fruchtbrennereien in Thätigkeit, welche 78 544 000, resp. 1 800 000, resp. 1 505 000 Gallonen (à 189·3 Literprocente); im Ganzen also 81 849 000 Gallonen Spiritus producirten. Verarbeitet wurden 19 195 000 Bushel (à 35·238 l) Getreide, (darunter 13 821 000 Bushel Mais) und 2 308 000 Gallonen Melasse. Eingeführt wurden an Spirituosen und spirituosen Mischungen 1 443 901 Gallonen, ausgeführt 3 105 419 Gallonen.

Die gesamte Spriteinfuhr Spaniens belief sich 1885 auf 88 Millionen Liter (davon 76 Millionen aus Deutschland und 3 Millionen aus Oesterreich). Ausgeführt wurden aus Spanien 833 608 l Sprit und 952 756 l gewöhnlicher Branntwein.

In Italien bestanden 1885/86 34 Brennereien, die Getreide und Melasse verarbeiteten, davon waren 25 in Thätigkeit. Verarbeitet wurden 545 718 M.-Ctr. Getreide und 65 664 M.-Ctr. Melasse. Erzeugt wurden 190 670 hl absoluter Alkohol; die gezahlte Steuer betrug 20 425 548 Lire. Brennereien, die Wein und Weintrester verarbeiteten, waren von den 9 120 bestehenden 2 906 im Betrieb. Erzeugt wurden im Ganzen 212 649 hl Spiritus, die Einfuhr betrug 86 737 hl, der Consum 299 386 hl.

Schweiz. Die Gesamteinfuhr an spirituosen Flüssigkeiten belief sich 1885 auf 77 225 297 l, darunter 15 271 980 l aus Deutschland, die Ausfuhr auf 8 919 777 l, darunter nach Deutschland 271 704 l.

In Russland verarbeiteten 1884/85 2377 Brennereien 48 222 000 Pud (à 16·38 kg) Getreide, 84 617 000 Pud Kartoffeln und 4 774 000 Pud Melasse; sie erzeugten 33 633 000 Wredo (à 12·3 l) absoluten Alkohol. Im Jahre 1886 exportirte Russland 75 743 000 l wasserfreien Alkohol.

1. Zahl und Betriebseinrichtung der im Reichssteuergebiet vorhandenen Brennereien nach dem Stande am Schlusse des Etatsjahres 1885/86.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der vorhandenen Brennereien	Darunter (Sp. 2) Brennereien, welche nach Maassgabe ihrer Einrichtung									
		a) mittelst einer Destillation Branntwein bereiten						b) die Branntweinbereitung nicht in einer Destillation beenden:			
					Hierunter (Sp. 5)						
		zu 80 Proc. nach Tralles und mehr	unter 80 Proc.	Zusammen	mit continuirlichem Apparat	mit Blase und mit Dampfapparat	mit Blase und ohne Dampfapparat	mit Malsch- oder Vorwärmer	ohne Malsch- oder Vorwärmer	Zusammen	Hierunter (Sp. 11) mit besonderer Rectificirblase
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
					Am 31. März 1886.						
Dir.-Bez. Ost- u. Westpreussen . .	659	626	31	657	200	457	—	2	—	2	1
„ Brandenburg und Pommern	1 023	953	9	962	540	418	4	19	42	61	27
„ Posen . . .	449	448	1	449	233	215	1	—	—	—	—
„ Schlesien . .	1 062	662	20	682	149	523	10	78	302	380	21
„ Sachsen . . .	372	263	16	279	79	198	2	75	18	93	43
Uebr. preuss. Dir.-Bez..	4 934	53	318	371	100	231	40	1 257	3 306	4 563	964
Zusammen Preussen .	**8 499**	**3 005**	**395**	**3 400**	**1 301**	**2 042**	**57**	**1 431**	**3 668**	**5 099**	**1 056**
Königreich Sachsen . .	676	634	17	651	17	633	1	9	16	25	3
Hessen	665	4	276	280	17	200	63	171	214	385	27
Thüringen und Anhalt .	117	95	11	106	20	86	—	8	3	11	1
Mecklenburg, Oldenburg, Braunschweig, Lübeck	141	78	15	93	37	56	—	38	10	48	19
Elsass-Lothringen. . .	30 344	8	53	61	19	39	3	45	30 238	30 283	94
Zusamm. Reichssteuergebiet	**40 442**	**3 824**	**767**	**4 591**	**1 411**	**3 056**	**124**	**1 702**	**34 149**	**35 851**	**1 200**
Im Etatsjahr 1884/85 .	40 088	3 819	753	4 572	1 360	3 070	142	1 761	33 755	35 516	1 208

2. Einnahme von Branntwein im Deutschen Reich für die Etatsjahre 1885/86 und 1884/85.

Etatsjahre	Bruttoertrag der Branntweinsteuer im Reichssteuergebiet	Uebergangsabgaben	Ausgleichungsabgabe	Eingangszölle von ausländischem Branntwein	Gesamtbruttoertrag der Steuer und des Zolls (Sp. 2–5)	Steuerrückvergütungen für ausgeführten und zu technischen Zwecken verwendeten Branntwein	Nettoertrag der Steuer und des Zolls im Reichssteuergebiet	
							im Ganzen (Sp. 6 minus 7)	auf den Kopf
	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1885/86	65 852·2	105·1	2·5	1 987·8	67 947·6	17 855·3	50 092·3	1·35
1884/85	62 435·5	129·6	2·6	4 824·5	67 392·2	14 310·0	53 082·2	1·44

3. Zahl, Gattung und Betriebsumfang der innerhalb des Reichssteuergebiets im Betriebe gewesenen Brennereien für das Etatsjahr 1885/86.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Anzahl der im Betriebe gewesenen Brennereien	Darunter in Verbindung mit Hefenfabrikation	Von den in Sp. 2 nachgewiesenen Brennereien verarbeiten hauptsächlich				Von den Brennereien, welche mehlige Stoffe oder Melasse verarbeiten, hatten an Branntweinsteuer zu entrichten			
			mehlige Stoffe		Melasse	andere nichtmehlige Stoffe	bis 1500 ℳ	über 1500 bis 6000 ℳ	über 6000 bis 15000 ℳ	über 15000 ℳ
			Kartoffeln	Getreide						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dir.-Bez. Ost- u. Westpreussen . . .	620	6	612	6	1	1	34	175	198	212
„ Brandenburg u. Pommern.	983	60	907	75	—	1	44	109	290	539
„ Posen	443	1	441	1	—	1	—	15	93	334
„ Schlesien . .	960	31	619	339	2	—	281	164	235	280
„ Sachsen . . .	350	19	240	101	9	—	55	110	98	87
Uebrige preuss. Directivbezirke	4 033	1 173	348	2 299	2	1 384	1 490	898	186	75
Zusammen Preussen . .	7 389	1 290	3 167	2 821	14	1 387	1 904	1 471	1 100	1 527
Königreich Sachsen . .	629	7	595	26	—	8	71	380	146	24
Hessen	412	—	240	—	—	172	182	44	9	5
Thüringen und Anhalt	96	—	91	2	2	1	13	35	23	24
Mecklenburg, Oldenburg, Braunschweig, Lübeck	125	45	52	71	2	—	11	38	46	30
Elsass-Lothringen . . .	25 241	1	107	12	—	25 122	107	10	2	—
Im Reichssteuergebiet	38 892	1 343	4 252	2 932	18	26 690	2 288	1 978	1 326	1 610
Im Jahre 1884/85 . . .	30 409	1 340	4 303	2 902	22	23 182	2 335	2 006	1 480	1 406

4. Materialverbrauch der Brennereien innerhalb des Reichssteuergebietes in dem Jahre 1885/86.

	hl	100 kg
Kartoffeln	2 370 707	29 095 417
Getreide, Mehl, Stärke	256 024	3 711 582
Melasse	1 073	288 413
Rüben	232	576
Brauereiabfälle, Bier, Glattwasser, Hefenbrühe, Kühlschleim	79 122	152
Kernobst und Kernobsttreber	142 175	
Steinobst und Steinobsttreber	295 749	
Wein, Weinhefe, Weintreber	490 290	
Sonstige Materialien	5 316	144

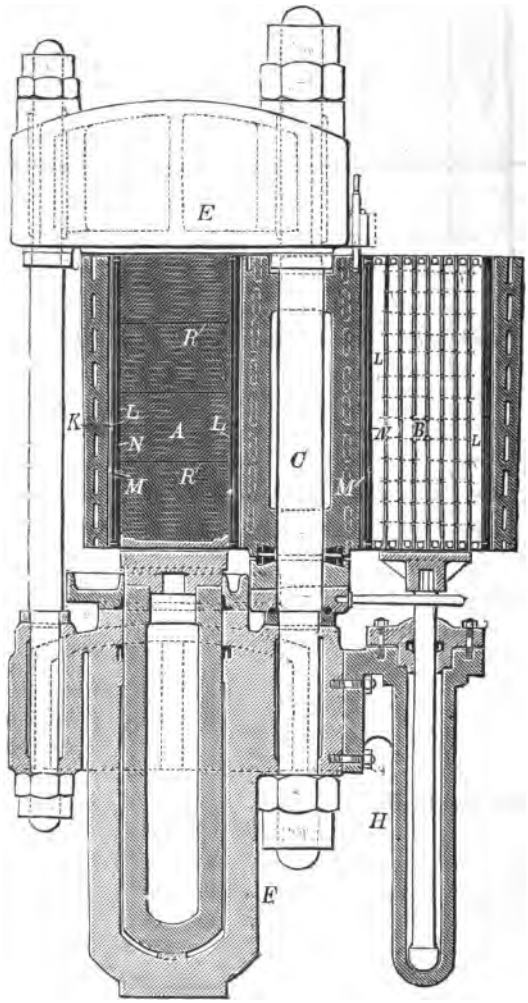
Wilhelm Windisch.

XXXII. Fette, Harze, Seifen etc.

1. Fette, fette Oele und Wachs.

Die Société anonyme du compresseur Jourdan in Paris bringt eine Presse zum Auspressen des Oels aus Olivenbrei und anderen ölhaltigen Stoffen in den Handel (D. P. 38381), welche nachstehende Construction hat. An den Innenwänden der Presskasten *A B* sind Längsriefen *K* angebracht, gegen welche sich die Filterplatten legen, die aus einem zwischen einer gelochten Metallplatte *M* und Metallleisten *L* oder zwischen zwei gelochten Metallplatten eingespannten Filtertuch *N* bestehen. Diese Anordnung hat den Zweck, die bisher zur Aufnahme des Pressgutes dienenden Presssäcke zu beseitigen. Die beiden mit einander verbundenen Presskasten *A B* von gleicher Grösse, welche sich um eine feststehende Achse *C* drehen, dienen in Verbindung mit den beiden verschieden kräftigen Wasserdruckcylindern *F H* dazu, dass, wenn der eine Presskasten sich zwischen dem stärkeren Presscylinder *F* und dem Kopfstück *E* befindet, der andere Presskasten durch den schwächeren Aushebecylinder *H* entleert wird.

Fig. 186.

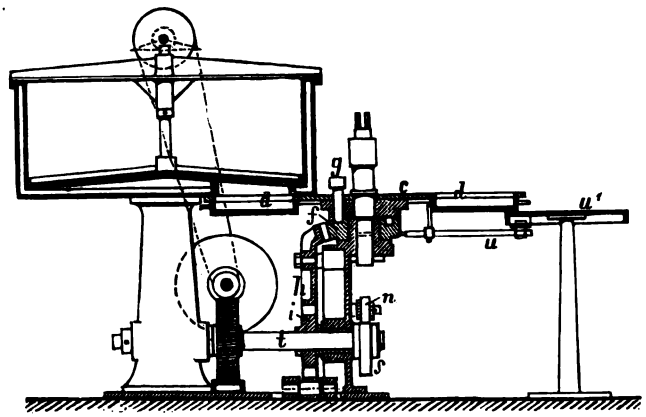


Die waagrechten Einlegplatten *R* sind angeordnet, um das Pressgut in gleich starke Schichten einzuteilen und dadurch trockene Oelkuchen von beliebiger, aber gleichmässiger Stärke zu erzielen.

Emilio Oppelt in Alora, Spanien, hat ein Gefäss zum Auspressen von Oel, Most und anderen Pflanzensäften (D. P. 37711) construirt, dessen Neuerung hauptsächlich in dem zu vergrössernden Raume für das Pressgut liegt. Die Wandungen bestehen aus einer Anzahl gegliederter Metallringe, welche durch stehende Bolzen mit einem festen Boden verbunden sind und nach Entfernung eines dieser Bolzen sich behufs Herausnahme der gepressten Rückstände wie Thorflügel öffnen lassen. Zur Vergrösserung des Raumes beim Einfüllen des Pressgutes wird ein aus zwei Hälften bestehender Aufsatz aufgesetzt.

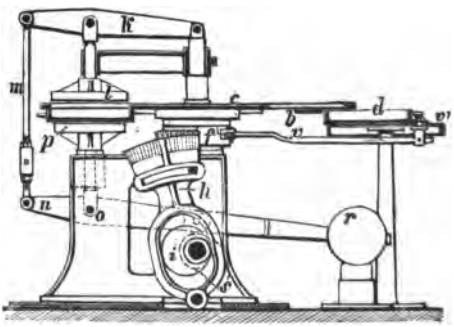
An der Maschine von Brinck & Hübner in Mannheim (D. P. 35778) zum Einfüllen und Einpressen von Oelsamen und anderen Materialien in

Fig. 187.



Pressformen befinden sich, wie aus Fig. 187 u. 188 ersichtlich, folgende Einrichtungen:

Fig. 188.

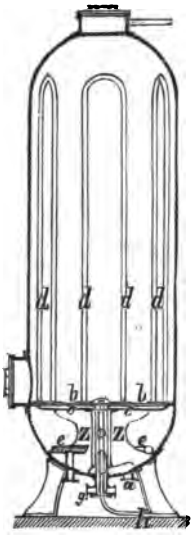


1. der Bewegungsmechanismus des Tisches *c*, bestehend aus der schwingenden Schubkurbel *tih*, den Kegelradausschnitten *hf* und dem Schaltwerke *fgc*; 2. die Arme *u* und *v*, welche in der Weise mit dem Kegelrade *f* und einem neben dem Tische *c* angeordneten Tische u^1 bezw. v^1 verbunden sind, dass beim Stillstande des Tisches *c* der

Arm *u*, eine gepresste Form *d* ausstossend, nach aussen geht und der Arm *v*, eine leere Form *d* einziehend, sich nach innen bewegt; 3. die Presse zum Einpressen des Gutes in die Formen, welche aus den beiden Pressplatten *p* und *l*, dem Gestänge *k m n o r* und dem Daumen *s* besteht und in der Weise wirkt, dass zuerst die Pressplatte *p* in die Höhe geht und dann stillsteht und hierauf die Pressplatte *l* nach unten geht und das Pressgut zusammendrückt; 4. die Befestigung der Formen *d* an dem Tische *c* mit Hilfe von je zwei an dem Tische *c* befestigten Schienen b^1 und je zwei an der Form *d* sitzenden, in Nuten an b^1 eingreifenden Winkeln, sowie die Einrichtung zur Bestimmung derjenigen Menge an Pressgut, um welche die Formen überfüllt werden sollen, mittelst der Dicke des Tisches *c*.

Max Friedrich & Co. in Plagwitz-Leipzig hat eine Neuerung an Entfettungsapparaten (D. P. 38453) angebracht. Um den Extractor vorteilhaft ausmanteln zu können, sollen das Heizsystem und der Siebboden *b* nicht direct mit dem Mantel in Berührung stehen. Es ist deshalb ein als Heizkörper dienender und den Bodenteil des Extractors bildender Untersatz *Z* im Extractor angeordnet, auf welchem der Siebboden *b* angebracht ist. Siebboden *b* ist mit Dampfcanälen *c* versehen, die mit Rohren *d* im Zusammenhange stehen, welche in den Extractor hineinreichen. Stutzen *a* dient zur Dampfzuführung und zum Wasseraustritt. *g* ist der Fettablauf. Das Benzin wird durch Rohr *h* eingeführt. *e* ist ein Rohr zur Einführung von directem Dampf.

Fig. 189.



Allan Twistleton Hall in Hull, England (D. P. 38470) löst zur Raffination vegetabilischer Oele mit Schwefelsäure dieselben in einem flüchtigen Kohlenwasserstoff, wie Benzolin (Benzin) oder Petroleumäther, oder in einem anderen passenden Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff) und behandelt dann mit Schwefelsäure. Es werden so besonders Rüböl und Leinöl raffinirt, indem man sie mit ungefähr der gleichen Quantität des Kohlenwasserstoffes etc. mischt und dann mit etwa 5 Proc. Schwefelsäure von 1·840 bezw. 1·750 spec. Gew. gut durchrührt. Die Flüssigkeit wird von dem gebildeten Schlamm abgezogen, durch Waschen mit Wasser von Säure befreit und durch Tierkohle filtrirt. Durch Einleiten von directem Dampf wird dann das Lösungsmittel verdampft und so von dem raffinirten Oele wieder geschieden. — Versuche nach dieser Richtung sind schon früher vielfältig angestellt, aber auch eingestellt, weil das Verfahren zu kostspielig.

Der Perubalsam des Handels enthält 10 bis 15 Proc. seines Gewichtes an einem schwarzen, dem Schusterpech ähnlichen Harz. Um dies zu entfernen, mischt man nach August Seibels in Berlin (D. P. 36290) den Perubalsam mit dem gleichen Gewicht Sesamöl, erwärmt, schüttelt durch

und lässt einige Zeit stehen. Es hat sich dann das schwarze Harz abgeschieden und fest an Boden und Seitenwände des Gefässes angesetzt. Zugleich hat sich eine klare und helle Lösung von gereinigtem Perubalsam in Sesamöl gebildet, die sich abgiessen lässt und unter dem Namen „Bolivia" für Parfümeriezwecke bei Seifen, Pomaden, Haarölen, u. dergl. Verwendung findet. Bei der Benutzung für Seifenfabrikation wird das Sesamöl mit verseift.

Die Fabrik Chemischer Producte, Actiengesellschaft in Berlin hat das Verfahren zur Abscheidung und Reinigung von Wollfett in Form einer „Lanolin" genannten Verbindung desselben mit Wasser weiter verbessert.[1]) (D. P. 38444). Die Wollwaschwässer, welche als eine natürliche Emulsion des sogenannten Rohlanolins bezeichnet werden, und ebenso die aus dem käuflichen Wollfett künstlich hergestellten Emulsionen werden, nachdem man eventuell die gelösten Seifen durch in Wasser lösliche Salze der alkalischen Erden oder der Schwermetalloxyde in unlösliche fettsaure Verbindungen überführt hat, wie früher centrifugirt. Das so erhaltene Rohlanolin oder das käufliche Wollfett, in welchem durch Zusatz von Alkalien, alkalischen Erden oder deren Hydraten oder Schwermetalloxyden oder deren Hydraten die Fettsäuren in fettsaure Verbindungen übergeführt worden sind, wird mit Aceton extrahirt. Das Aceton löst das reine Wollfett, während die Seifen der alkalischen Erden, Metalloxyde und Alkalien, sowie der Schmutz ungelöst bleiben. Man extrahirt zweckmässig mit siedendem Aceton und gewinnt dann durch das Abkühlen der Lösung oder Abdestilliren des Acetons das säurefreie, reine Wollfett, welches durch Zusammenkneten mit Wasser das „Lanolin" ergiebt. Man kann auch die wie oben erhaltenen Massen anstatt direct mit Aceton zunächst mit Benzin, Benzol, Xylol, Toluol, Isobutylalkohol, Amylalkohol oder Schwefelkohlenstoff extrahiren und dann den Lösungen Aceton hinzufügen, wobei sich die Seifen ausscheiden, während das Wollfett in Lösung bleibt Endlich kann man auch so verfahren, dass man das Rohlanolin oder das Handelswollfett gleich in Aceton löst und die vom Schmutz getrennte Lösung mit den betreffenden Salzen der Alkalien, alkalischen Erden oder deren Hydraten oder den Schwermetalloxyden bezw. deren Hydraten versetzt, schüttelt und durcharbeitet, wobei sich die fettsauren Salze als unlöslich abscheiden, während in Lösung gereinigtes Wollfett bleibt.

A. Buisine hat ausführliche Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Schafwollschweisses angestellt und die Resultate (C. r. 1886, **103**, 66) veröffentlicht.

Nach Schaedler's Untersuchungen steht wie bei den Fetten, so auch bei den Weichparaffinen das specifische Gewicht bei höherer Temperatur durchaus in keinem Verhältnisse zum Schmelzpunkte, sondern es findet das umgekehrte Verhältnis statt, je niedriger der Schmelzpunkt, desto höher das specifische Gewicht bei erhöhten Temperaturen; so ist

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 334.

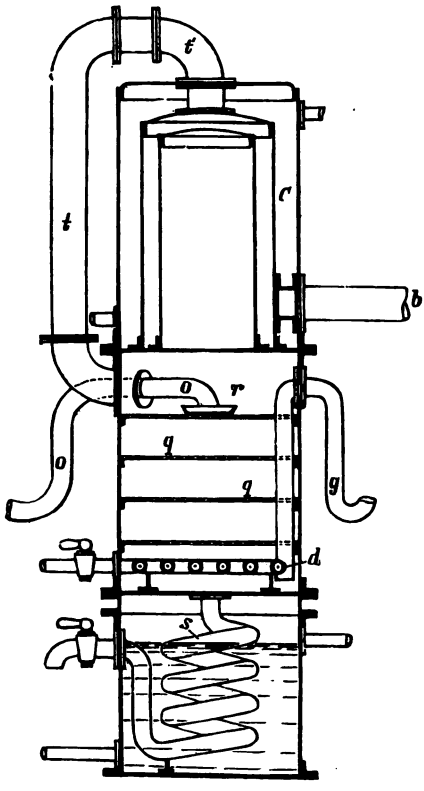
	der Schmelzpunkt	spec. Gew. bei 100° C.
des Butterfettes	bei 31° C.	0·867—0·868
„ Schweinefettes	„ 41 „	0·860—0·861
„ Talges	„ 47 „	0·859
Amerik. Cylinderöl I. (Vaseline)	—	spec. Gew. bei 50° C.
B. T. & P. London	„ 26·5 „	0·863
„ „ II. . . .	„ 32·5 „	0·860
„ „ III. . . .	„ 34·0 „	0·855

Ausnahmen finden nur statt, wenn die Consistenz gleichzeitig mit von Normalparaffinen abhängig ist.

Alfred Allen's (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886 No. **2** v. 27. Febr.), sowie L. Archbutt's Besprechungen in demselben Journ. (No. **5** vom 29. Mai) über Untersuchungen von Fetten und Oelen sind interessant, aber bieten nichts Neues.

Zur Prüfung des gelben Wachses soll nach der Pharmacopöe Commission (Arch. Pharm. 1886. **24**, 484) 1 g Wachs mit 10 cbcm Wasser und 3 g Natriumcarbonat zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten sich wieder als solches abscheiden und die wässerige Flüssigkeit nur opalisirend erscheinen; bei einer Verfälschung mit Stearinsäure, japanischem Wachs oder Fichtenharz bildet das Ganze eine Emulsion, und scheidet sich das Wachs selbst nach Tagen nicht ab.

Fig. 190.



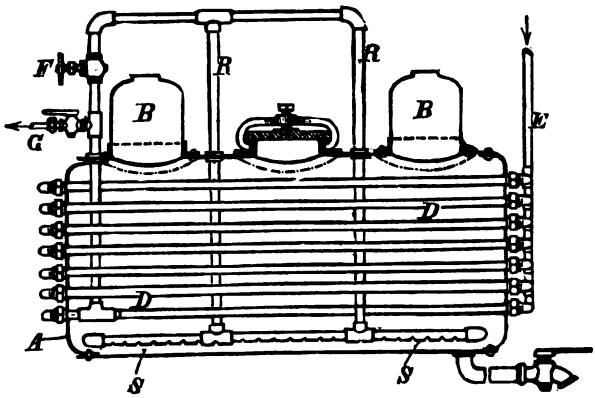
2. Fettsäuren, Glycerin, Seifen, Kerzen.

Friedrich Sahlfeld in Hannover benutzt als Rectificator zum Reinigen von Fettsäuren mit Dampf folgenden Apparat (D. P. 39373). Die destillirten Fettsäuren gelangen durch Rohr *o* auf den Verteiler *r* und rieseln von hier durch die Siebe *q*. Beim Herabfliessen werden sie von einem aus dem Rohre *d* austretenden Dampfstrahl von bestimmter Tempe-

ratur getroffen, welcher die übelriechenden Beimengungen und einen Teil der Fettsäuren mit sich führt. Die Dämpfe gelangen durch Rohr *t* in den Kühlapparat *C*, in welchem eine bestimmte Temperatur herrscht, derart, dass die Fettsäuren niedergeschlagen werden, während die Dämpfe durch Rohr *b* entweichen. Die Fettsäuren strömen aus dem Kühler *C* durch Rohr *g* in den Rectificator und von hier zusammen mit der hier niedergeschlagenen Hauptmenge durch das gekühlte Rohr *s* ab.

Von Mathieu Julien und Maximilian Blumsky in Odessa ist nachstehender Apparat zur Destillation von Fettsäuren und anderen Producten mittelst überhitzten Dampfes construirt (D. P. 35619). Der Kessel *A* enthält ein Röhrensystem *D*, welches zum Teil aus dem Kessel heraustritt und im äusseren Teile von den den Kessel umspülenden Feuergasen geheizt werden kann. Ueberhitzter Wasserdampf wird durch *E* in das Röhrensystem *D* eingelassen. Man lässt ihn so lange durch Rohr *G* in's Freie entweichen, bis die Fettsäuren im Kessel passend erhitzt sind. Dann schliesst man *G* und öffnet *F*, worauf der überhitzte Dampf durch die Röhren *R* und die durchlöcherten Röhren *S* direct in die Fettsäuren einströmt. Das Destillat entweicht durch die Dome *B* nach Condensatoren. Man ist durch diese Anordnung im Stande, die Destillation mit Dampf durchzuführen, der um eine gewünschte Zahl von Graden heisser ist, als die Fettsäuren, ohne dass im Apparat eine Condensation von Wasser eintritt.

Fig. 191.



Frau Baudot in Paris behandelt rohe Fettsäuren mit Alkali an Stelle des Auspressens zur Entfernung der Oleïnsäure. (D. P. 37397.) Die rohen Fettsäuren werden bei 65 bis 90° mit einer verdünnten Lösung von Potasche oder Soda gut durchgerührt. Hierbei verbindet sich zunächst die Oelsäure mit dem Alkali zu Seife und bildet einen Niederschlag, der sich von den geschmolzenen Fettsäuren scheidet und abgezogen wird. Die geschmolzenen Fettsäuren werden dann mit Wasser, verdünnten Säuren und schliesslich nochmals mit Wasser gewaschen.

Die aus den Abwässern von Färbereien, Wäschereien etc. durch Säure abgeschiedene Fettsäure bildet eine breiige Masse, die, da sie auf anderem Wege schwer vom eingeschlossenen Wasser getrennt werden kann,

nach C. E. Schroers in Bockum bei Crefeld (D. P. 38465) folgendermaassen zu behandeln ist. Die Masse wird zum Gefrieren gebracht und hierauf wieder aufgethaut. Beim Aufthauen fliesst dann das Wasser leicht von der körnig gewordenen Fettsäure ab. Zur praktischen Ausführung des Verfahrens werden in die Zellen des Kältebassins einer Eismaschine Stangen eingesetzt, die unten mit einer Platte versehen sind. Die dann eingefüllte und erstarrte Fettsäuremasse wird mit Hülfe der Stange aus den Zellen herausgehoben und dann über in wärmeren Räumen aufgestellte Siebe gebracht; das Wasser läuft ab, während die Fettsäure auf den Sieben bleibt. Aus den so erhaltenen rohen Fettsäuren wird die Hauptmasse der Fettsäure durch Pressen und der Rest durch Extraction der Pressrückstände gewonnen.

A. Saytzeff erhielt bei der Behandlung von Oelsäure mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganatrhombische Blättchen von Dioxystearinsäure $C^{17}H^{33}(OH)^2COOH$ oder $C^{18}H^{36}O^4$; diese Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Weingeist (J. f. pr. Ch. 1886, **33**, 300).

Nach A. Bauer & K. Hazura stimmt die Hanfölsäure in ihren Eigenschaften mit der Leinölsäure überein und hat auch dieselbe empirische Formel $C^{16}H^{28}O^2$. (Monatsh. f. Chem. 1886, **7**, 216.)

Zur Abscheidung des Glycerins aus Fetten und Oelen soll nach A. G. Brookes (Engl. P. 5383 vom 6. Mai 1885) einer Emulsion von Fett in der hinreichenden Menge Wasser 0,1 Proc. Zinn- oder Zinkcarbonat zugesetzt werden, worauf das Ganze in einem Autoclaven unter einem Druck nicht über 125 Pfund auf 1 engl. Quadr.-Zoll erhitzt wird. Zeit und Druck sollen bei dieser Art der Verseifung verringert und Misfärbung vermieden werden.

L. Porter, St. Louis (Ver. St.. P. 345174 vom 6. Juli 1886) benutzt zum Entfärben und Reinigen des Glycerins das Aluminium.

Ein Verfahren zur Herstellung einer Seife, bei deren Gebrauch die Bildung freien Alkalis vermieden wird, giebt G. A. Mangoldt in Frankfurt a. M. (D. P. 38468) an. Den reinen oder Aetzalkali enthaltenden Seifen wird Natriumbicarbonat in solchem Verhältnis zugesetzt, dass auf die in den fettsauren Salzen enthaltene Basis die aequivalente Menge disponible Kohlensäure kommt. Beim Gebrauch der Seife kann sich dann kein Aetzalkali bilden (der Verf. nimmt an, dass die Seife mit viel Wasser in Aetzalkali und freie Säure zerfalle), sondern es entstehen Carbonate.

W. Kirchmann in Ottensen stellt neutrale und überneutrale Seife durch Zusatz von sulfoleïnsaurem Ammoniak bezw. Sulfoleïnsäure dar. (D. P. 38457.) Man setzt dem Gemisch von Cocosöl und Aetznatronlauge, sobald dasselbe sich zu verdicken anfängt, rasch Sulfoleïnsäure oder sulfoleïnsaures Ammoniak hinzu. Durch einen Versuch hat man die von letzteren zum Neutralisiren erforderliche Menge dadurch festgestellt, dass man sulfoleïnsaures Ammoniak in kleinen Mengen so lange zu der Seifenmasse hinzuthut, als noch Ammoniak ausgetrieben wird. Fügt man zur Seife einen Ueberschuss von Sulfoleïnsäure, so erhält man überneutrale Seife, die Quack-

silbersublimat nicht zersetzt und daher zum Mischen mit demselben geeignet ist.

Clute, Rose und Aubery in Chicago stellen Seife aus dem beim Ausschmelzen von Talg oder dergl. verbleibenden wässerigen Rückstande dar (D. P. 39945). Der wässerige Rückstand wird an sich oder zweckmässig mit einem Zusatz von Talg, Harz oder dergl. durch Alkalien verseift. So wendet man z. B. 20 kg des wässerigen Rückstandes, der bis auf die Hälfte eingedampft ist, 45 kg Talg und etwa $7^1/_2$ kg Harz an und behandelt das Gemisch mit der zur vollständigen Verseifung ausreichenden Menge Natronlauge unter den sonst bei der Seifenfabrikation üblichen Verhältnissen.

C. R. Huxley, London (E. P. 3441 vom 17. März 1885) gewinnt Seife durch Einwirkung von Ammoniakgas unter Druck auf ein Gemisch von 8 Tln. Stearinsäure, 4 Tln. Cocosnussöl, 1 Tln. Natron und 6 Tln. Wasser.

F. Rohart giebt in (Industries 1886, **1**, 331) ein neues Verfahren zur Darstellung von Seife an. Wird Schwefelwasserstoff in Oele, geschmolzenes Fett oder Wollfett geleitet, so nimmt das Fett fast sein 100faches Volumen Gas auf; hierdurch wird das Fett etc. geeignet, schon in der Kälte mit Alkalicarbonat zu verseifen. Die Seife ist von nur geringer Qualität, riecht aber weder nach Fett, noch nach Schwefelwasserstoff.

Eine Seife, um befleckte oder verschossene Kleidungsstücke zu reinigen und denselben die ursprüngliche Farbe wiederzugeben, stellt Chr. P. Andersen in Kopenhagen, dar (D. P. 36043). Das Waschmittel besteht aus einer Mischung von 1 Gewt. Seife, $^1/_4$ Gewt. Quillajarinde und $^1/_4$ Gwt. Haematein, welche Stoffe mit 1 bis 2 Gewt. Wasser zu einer dicken Masse eingekocht werden. Die Masse wird dann in Formen gegossen.

W. Kirchmann in Ottensen giebt ein Verfahren zur Herstellung von Cocoïnäther zum Parfümiren von Seife an. (D. P. 39939.) Der Cocoïnäther bildet sich, wenn man Cocosöl oder Coprahöl bei Gegenwart eines Alkohols z. B. Aethylalkohol und eines Sulfoleïnats, in erster Linie Ammoniumsulfoleïnat, mit Natronlauge oder Kalilauge verseift. Man nimmt z. B. 1 kg Cocosöl, 0·5 kg Aethylalkohol vom spec. Gew. 0·815—0·820, 0·5 bis 0·6 kg Natronlauge von 1·38 spec. Gew.; setzt 10 Proc. der Reactionsmasse sulfoleïnsaures Ammoniak hinzu und verseift bei 32° C. Die Menge des sulfoleïnsauren Ammoniaks kann sehr schwanken, da dasselbe nur katalytisch zu wirken scheint. Man erhält eine stark parfümirte Seife, die man entweder zum Parfümiren grösserer Seifenmengen benutzen kann, oder aus der man den Aether durch Destillation der mit Wasser angerührten Seife, Ausschütteln des wässerigen Destillates mit Petroleumäther und Verjagen des letzteren gewinnen kann. Der so bereitete Aether hat einen starken Ananas- und Reinettengeruch. Man kann auch die Seife mit Alkohol anrühren, diesen abdestilliren und entweder so verwenden oder wiederholt über cocoinätherhaltige Seife destilliren. Der Alkohol eignet sich zum Würzen und Parfümiren.

Um durch Abziehbilder erhaltene farbige Verzierungen auf

Stearinkerzen vor der Einwirkung der im Stearin enthaltenen Säuren zu schützen, werden nach Guthmann in Dresden (D. P. 38765) die Kerzen in ein heisses Bad gebracht, welches aus 1 Tl. Walrat, 1 Tl. weissem Bienenwachs, 2 Tln. weissem Carnaubawachs und 4 Tln. Hartparaffin zusammengesetzt ist. Der dadurch gebildete Ueberzug der Kerze ist säurefrei, verhindert den Austritt der im Stearin der Kerze enthaltenen Säure und giebt der Kerze Politur und ein dem Porcellan ähnliches Aussehen. Auf die bis jetzt noch weisse Kerzen werden nun die Abziehbilder in bekannter Weise aufgebracht.

3. Harze, Kautschuk und Firnisse.

Eugen Schaal in Feuerbach bei Stuttgart hat ein Verfahren zur Herstellung von Terpentin aus Coniferenharzen angegeben im D. P. 39940. Ein dem venetianischen Terpentin ähnliches Product wird erhalten, indem Coniferenharze, z. B. Fichtenharz oder Colophonium zunächst bis 270° im Vacuum abdestillirt und die zwischen 270 bis 310° C. in luftverdünntem Raum siedenden Bestandteile durch Einleiten von Kohlensäure, sauerstofffreien Verbrennungsgasen von Methyl-, Aethyl-, Butyl-, Amylalkohol, von leichtem Harzöl, Aceton, Terpentinöl, Kienöl, Kampheröl und von Petroleum-, Stein- und Braunkohlenbenzin übergetrieben werden; insbesondere wird für diesen Zweck Terpentinöl verwendet. Dieses Product unterscheidet sich jedoch noch in mancher Hinsicht von dem Terpentin; dagegen wird ein wirklicher Ersatz für venetianischen Terpentin sowohl aus den wie oben erhaltenen Producten als auch überhaupt aus hochsiedenden, terpentinartigen Destillaten, die mit Hilfe des luftverdünnten Raumes oder vermittelst eines überhitzten Stromes von Wasserdampf, von Kohlensäure oder von Verbrennungsgasen gewonnen werden, hergestellt, oder dass man rohe Terpentine mit ungefähr 2 Tln. Weingeist behandelt, die geklärte, obenstehende alkoholische Terpentinlösung abtrennt und durch Destillation von Weingeist befreit.

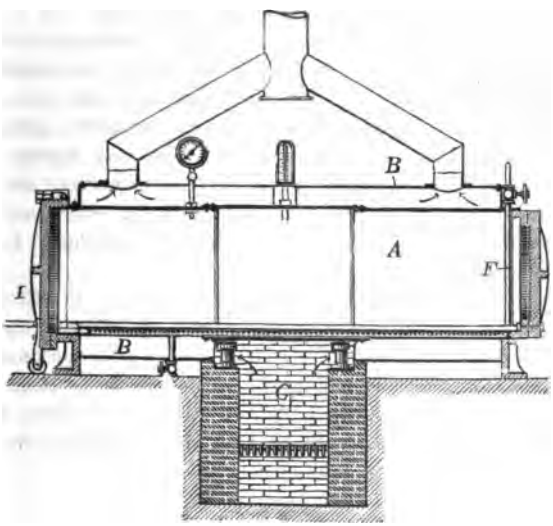
Einen Apparat zum Bleichen und Raffiniren von Harzen und ähnlichen Stoffen beschreibt im D. P. 35030 E. A. Behrens in Bremen. Die Harze werden in Flüssigkeiten gelöst, deren Siedetemperatur niedriger als die des Weingeistes liegt. Als solche kommen Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Aether und Holzgeist besonders in Betracht. Die Lösungen werden dann mit geeigneten Reagentien, wie Alkalilauge und Entfärbungsmitteln, behandelt. Nach beendeter Reinigung werden die Lösungsmittel von den Harzen durch Verdampfen getrennt. Um die verschiedenen hierbei benutzten Gefässe hermetisch zu verschliessen, werden die Deckel derselben mit dem umgebogenen Rand in Rinnen gestellt und diese mit einer leicht schmelzbaren Metalllegirung ausgegossen. In der Rinne liegt ein Dampfrohr, sodass man mittelst desselben die erstarrte Metalllegirung wieder schmelzen kann, wenn man den Deckel öffnen will. Um beim Lösen, beim Behandeln der Lösungen mit Reagentien die Flüssigkeiten gut durchzurühren, wird

comprimirte Luft hindurchgeleitet. Es kommt hierbei die im Apparat schon vorhandene Luft zur Verwendung, indem man dieselbe über der Flüssigkeit absaugt, dann comprimirt und unten in die Flüssigkeit wieder eindrückt. Es wird so ein Abgehen der Luft aus dem Apparat ins Freie und ein damit verbundener Verlust an Lösungsmitteln vermieden.

J. G. Fayollet in Paris benutzt folgendes Verfahren zur Umwandlung schwerer Petroleum- und Harzöle in ein zum Einfetten von Wolle geeignetes Product. (D. P. 39946.) In eine Mischung eines der vorgenannten Oele mit Oelsäure und gelöschtem Kalk wird Chlor eingeleitet, welches einesteils auf die gebildete Oxyölsäure, anderenteils auf die Petroleum- bezw. Harzöle chlorirend einwirkt, so dass eine in Alkalien lösliche Mischung entsteht. Die mit dieser Mischung geölte Wolle lässt sich nach dem Verspinnen und Verweben durch Waschen mit einer verdünnten Lösung von Soda oder Natronlauge reinigen.

Seabury in Providence, V. St. A., hat einen Apparat zum Vulcanisiren von Gummi (D. P. 38054) construirt. Der Apparat besteht aus dem doppelwandigen Cylinder *A B* mit Feuerung *C*, deren Verbrennungsproducte zwischen den beiden Wandungen des Cylinders hindurchstreichen. Am Boden des Cylinders ist ein perforirtes Dampfzuleitungsrohr *F* angebracht. *I* ist ein abnehmbarer, fahrbarer Deckel.

Fig. 192.



Neuerungen in der Herstellung von weichem vulcanisirten Kautschuk sind von J. Withöft in New-York (Engl. P. 7914 vom 30. Juni 1885) angegeben worden. Das Sprödewerden der Kautschukwaaren wird durch übermässigen Gehalt an Schwefel veranlasst, der auch effloresciren kann. Die grosse Menge Schwefel (6—12 Proc.) wird wegen der gebräuchlichen Vulcanisirtemperatur von 140—150° erforderlich. Der Erfinder behauptet nun, vollständige Vulcanisation mit nur $3^1/_2$ bis 5 Proc. Schwefel und in $^1/_3$ der bisher notwendigen Zeitdauer zu erreichen, wenn Dampf von 7—8 Atm. Druck mit einer Temperatur von 165—177° einwirkt.

Den zersetzenden Einfluss von Oelen auf Kautschuk hat W. Thomson (Text. Manuf. 1886, 12, 219) beobachtet; es wirkt das Oel namentlich schädlich ein, wenn die Luft hinreichenden Zutritt hat und Erwärmung stattfindet. In Raps- und Knochenöl löst sich der Kautschuk auf, in Olivenöl und Baumwollensamenöl quillt er nur auf, Ricinusöl greift nicht an, am schädlichsten wirkt Palmöl.

Einen Ersatz für Kautschuk und Guttapercha stellen Hang & Hoffmann in St. Petersburg (Eng. P. 1108 vom 25. Januar 1886) dar. Enthaarte Häute werden in einem Papin'schen Topfe mit 5 Proc. Glycerin digerirt. Die entstandene dicke zähe Masse wird mit der gleichen Menge Glycerin und $^1/_{12}$ ihres Gewichts an concentrirter Kaliumbichromatlösung behandelt und dann in Formen gegossen, in denen die Masse unter Druck erkaltet. Dann lässt man dieselbe in einem dunklen Raum austrocknen. Das Erzeugnis widersteht der Hitze besser als Kautschuk. Durch Abänderung der Verhältnisse und verschiedene Zusätze kann die Masse sehr elastisch oder glashart, sowie wasserdicht gemacht werden.

Nach dem Verfahren zur Herstellung von Harzsäureestern, welche die gebräuchlichen Lackharze bei Herstellung von Lacken und Firnissen ersetzen können, angegeben von Eugen Schaal in Feuerbach bei Stuttgart (D. P. 38467[1]), werden die Harzsäuren mit Alkoholen oder Phenolen durch Erhitzen mit oder ohne Druck und mit oder ohne Zusatz die Reaction begünstigender Stoffe zu Estern condensirt, dann wird das erhaltene Gemisch durch Destillation in weichere und härtere Ester und in ölige Teile geschieden. Nach diesem Verfahren werden also nicht, wie früher, die Harzsäuren zuerst durch Destillation in einen weicheren und härteren Anteil getrennt, sondern diese Scheidung geschieht erst nach vollzogener Esterbildung.

Otto Sauer in Berlin beschreibt im D. P. 36368 ein Verfahren und Apparat, um Oele, besonders Palmöl, in Firniss überzuführen. Für die Firnissbereitung werden ein Nebel von Wasserstoffsuperoxyd und ein Nebel von Chlorzinklösung mittelst zweier Zerstäuber in einen erwärmten Luftstrom eingeblasen, und dieser Luftstrom wird in eine warme Mischung von Palmöl mit 5procentiger Lösung von Ozokerit in Paraffinöl eingeführt, wobei man diese Mischung gut durchrührt.

4. Schmiermittel.

J. J. Redwood (Jour. Chem. Soc. Ind. 1886, 5, 362) hat die Einwirkung der Oele auf Metalle zu dem Zwecke untersucht, um unterscheiden zu können, welche Oele sich zur Mischung von Schmierölen am besten eignen.

Zu den Versuchen wurden die Metalle des gewöhnlichen Gebrauchs angewandt; nachdem dieselben gereinigt, mit Aether gewaschen und getrocknet worden waren, wurden sie gewogen und mit 15 cbcm Oel in Röhren

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 336.

zusammengebracht. Die verkorkten Röhren blieben 12 Monate hindurch, im Sommer bei einer durchschnittlichen Temperatur von 12° C, im Winter bei 3—4° C aufbewahrt. — Das Talgöl war während 5 Monaten erstarrt. — Nach Ablauf der 12 Monate wurden die Metallstücke aus den Röhren herausgenommen, mit Aether abgewaschen und nach dem Trocknen (mit Baumwolle) gewogen.

Die Einwirkung der Oele auf die Metalle war teils eine zerstörende, ohne dass gelöste Metalle aufgenommen wurden, dieselben fanden sich vielmehr als Niederschlag vor, teils eine so geringe, dass Spuren der betreffenden Metalle im Oele nicht festgestellt werden konnten. Die Resultate der Untersuchungen hat Redwood in zwei Tabellen niedergelegt; aus der einen geht hervor, dass: Mineralschmieröl keine Einwirkung auf Kupfer und Zink ausübt, am wenigsten Messing und am meisten Blei angreift. Olivenöl greift am meisten Kupfer, am wenigsten Zinn an. Rüböl hat keine Wirkung auf Messing und Zinn, wirkt wenig auf Eisen, am meisten auf Kupfer Talgöl wirkt am meisten auf Kupfer, am wenigsten auf Zinn. Specköl und Schweinefett greift am wenigsten Zink, am meisten Kupfer an. Baumwollensamenöl hat die geringste Wirkung auf Blei, die stärkste auf Zinn. Walratöl (Sperm oil) wirkt am stärksten auf Zink, am geringsten auf Messing ein. Walfischthran — Wale oil — greift Zinn garnicht, am wenigsten Messing und am meisten Blei an, während Seehundthran (Robbenthran) Messing am wenigsten, Kupfer am meisten angreift. Andererseits folgt aus den Versuchen, dass: Eisen am wenigsten durch Seehundthran, am stärksten durch Talgöl, Messing (Bronze) garnicht von Rüböl, am wenigsten von Robbenthran und am meisten von Olivenöl, Zinn garnicht von Rüböl, wenig von Olivenöl, am meisten von Baumwollensamenöl, Blei am wenigsten von Olivenöl, am stärksten vom Walfischthran, Sperm oil und Walratöl angegriffen wird. Zink scheint vom Mineralschmieröl nicht angegriffen zu werden. Am wenigsten scheint Specköl, am meisten Walratöl einzuwirken. Kupfer endlich bleibt unangegriffen von Mineralschmieröl, am wenigsten findet durch Walratöl, am meisten durch Talgöl Einwirkung statt.

Aus Redwood's Versuchen ergiebt sich, dass mineralische Schmieröle im allgemeinen die geringste, Spermöl dagegen die stärkste Wirkung auf Metalle ausüben. Zum Schmieren schwerer Maschinen ist Rüböl, gemischt mit Mineralschmieröl, am besten geeignet, das dieses Gemisch geringe Wirkung auf Eisen und Messing hat. Talgöl und Specköl sollte so wenig wie möglich zum Schmieren gebraucht werden, weil es bedeutend auf Eisen wirkt.

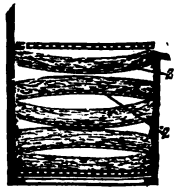
Das Verfahren zur Herstellung eines consistenten Fettes, welches insbesondere als Schmiermittel dienen soll, von Albert Müller in Moskau (D. P. 35141) ist gerade nicht sehr rationell. Dieses „Bakunin" genannte Fett soll eine ausserordentliche Schmierfähigkeit besitzen, so dass dessen Anwendung den bisher gebräuchlichen Schmiermaterialien gegenüber mindestens 60—70 Proc. beträgt, es soll ferner neutral reagiren und

erst bei 80—85° schmelzen. Das Bakunin wird in folgender Weise hergestellt. 100 Gewichtsteile Brennpetroleum oder Rohnaphta werden mit 25 Gewichtsteilen Ricinusöl oder einem anderen vegetabilischen Oel vermischt und diese Mischung wird mit 60—70 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 66° B. versetzt, indem man die Säure langsam in dünnem Stral unter starkem Umrühren in das Oel einlaufen lässt. Nach Zulauf der Säure wird noch so lange umgerührt, bis die schwarzbraune Masse dicklich wird und unangegriffenes Petroleum nicht mehr vorhanden ist. Hierauf wird die Masse sofort mit ihrem zwei- bis dreifachen Gewicht möglichst kalten Wassers verdünnt und umgerührt, bis sie schön weiss und dicklich ist. Man lässt sie nun 18—24 Stunden stehen und zieht dann die sich unterdessen ausscheidende klare Unterlauge sorgfältig ab. Die zurückbleibende Masse wird 3—4 Tage stehen gelassen, mit Natron- oder Kalilauge sorgfältig neutralisirt und ist, dann zum Gebrauch fertig.

Ein „Pulverförmiges Schmiermittel" stellt B. Lenglet in Amiens (Engl. P. 670 v. 15. Januar 1886) dar. Talk oder Kaolin wird mit Paraffin oder Spermaceti oder Wachs etc. innig vermischt. Man erhält so ein festes Schmiermittel, welches im Gegensatz zu ähnlichen mit Hülfe von Graphit hergestellten, eine weisse Farbe besitzt. Deshalb soll es vorzugsweise bei Maschinen Verwendung finden, auf welchen weisse Gewebe, Tüll u. dgl., angefertigt werden.

A. Koellner in Neumühlen bei Kiel benutzt bei seinem Apparate[1]) eine neue combinirte Filterschicht zum Filtriren von Oel und anderen Flüssigkeiten (D. P. 38008). In der Filterschicht sind elastische, gebogene Zwischenlagen *s* angeordnet, die beim Zusammenschrauben flacher werden und beim Lösen der Schrauben zurückfedern; Fig. 193. Zum Zusammenpressen der Filterschicht dient eine beliebige Druckvorrichtung.

Fig. 193.



Nach dem D. P. 38009 werden anstatt der elastischen, gebogenen Zwischenlagen, die beim Zusammenschrauben flacher werden, elastische, gerade Zwischenlagen, die beim Zusammenschrauben gebogen werden, mit der Filterschicht in Anwendung gebracht. Dieselben können z. B. aus Holz vorteilhaft verfertigt und bei Filterschichten zum Filtriren von Säuren verwendet werden.

Nach dem D. P. 38010, Fig. 194, sind in die Filterschicht auf Spiralfedern *a* ruhende und dadurch elastisch wirkende Zwischenlagen eingelegt, welche ein Zusammenschrauben der Filterschicht gestatten, und welche die Filterschicht lockern, sobald die Druckschraube *m*, die zum Zusammenpressen der Filterschicht dient, gelöst wird.

Der Filtrirapparat für dickflüssige Maschinenschmiere u. dgl. von Heidmann & Co. in Uerdingen (D. P. 39122; Fig. 195) besteht aus einem

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 360.

Behälter mit zwei von einander getrennten Abteilungen *A* und *C*. Die untere Abteilung *A* nimmt das zu filtrirende Oel auf, welches durch eine Heizschlange *D* erwärmt werden kann. In der oberen Abteilung *C* befindet sich ein Filter *B*, dessen Inneres durch das Steigrohr *s* mit der Abteilung *A* in Verbindung steht. Durch Herstellung eines Ueberdruckes in *A* mittelst Dampf oder Luft bezw. eines Minderdruckes in *C* wird die zu filtrirende Flüssigkeit von *A* nach *C* durch *B* hindurchgetrieben. Der dargestellte Apparat ist zu dem Zwecke mit der Luftpumpe *L* versehen.

Fig. 194.

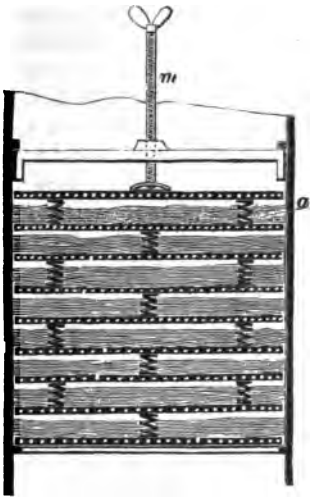
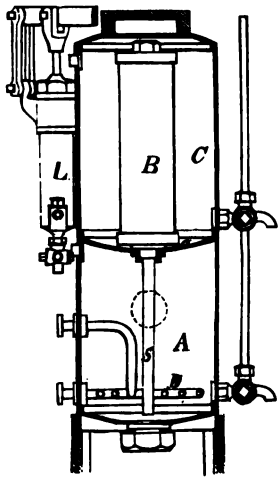


Fig. 195.



Nach dem Verfahren von G. Materne in Helbra, Mansfelder Seekreis, (D. P. 39767) zur Reinigung von unreinen Oelen durch Filtriren unter gleichzeitiger Behandlung mit Dampf und Wasser, wird das Oel durch verschiedene Behälter geleitet, in welchen sich zwischen Doppelböden *a* Lagen von Sägespänen, Coksabfällen, Schlackenwolle, Lohe oder Stein- bezw. Braunkohlenrückständen befinden. Während des Filtrirens wird durch Rohr *r* Dampf in die Filtermassen eingeblasen. Das Oel tritt durch Rohr *s* in das zweite Gefäss, wo es nach dem Filtriren mit durch Rohr *w* zuströmendem kalten Wasser zusammentrifft. Es trennt sich hierdurch von dem heissen Condensationswasser und fliesst dann durch Rohr t weiter, um nochmals filtrirt

Fig. 196.

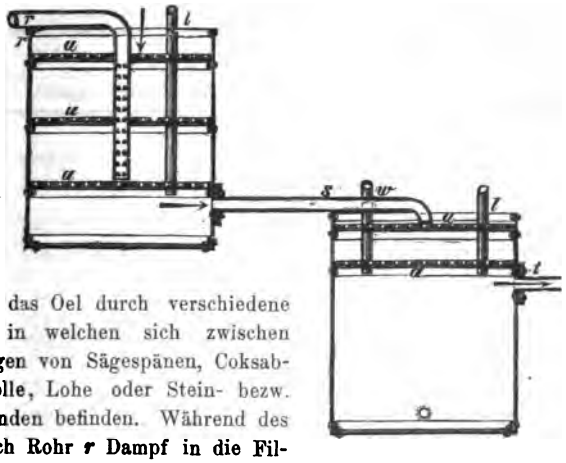
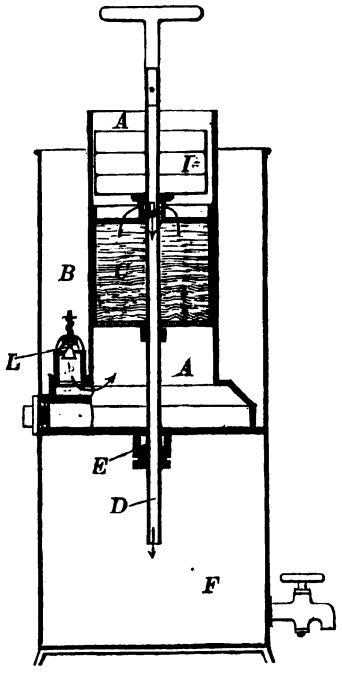


Fig. 197.



zu werden. Die Rohre *l* sind Steigerohre, die oben frei münden und dazu dienen, den Ausfluss des Oeles zu erleichtern.

Der Oelreinigungsapparat von Otto Rieck in Mülheim a. R. (D. P. 36782) besteht aus dem mit dem Behälter *B* durch das Ventil *L* verbundenen Cylinder *A*, in welchen ein mit Filtrirmasse gefüllter, oben und unten durchbohrter Kolben *C* sich verschiebt. Die Kolbenstange *D* ist hohl, oberhalb des Kolbens durchlöchert und reicht durch die Stopfbüchse *E* in das Gefäss *F*. Zieht man den Kolben in die Höhe, so tritt das Oel aus *B* durch *L* in den Cylinder *A* unter den Kolben, um bei dem durch Gewichte *I* beförderten Sinken desselben von unten nach oben durch die Filtrirmasse gepresst zu werden und durch die in der hohlen Kolbenstange *D* befindliche Oeffnung in den Behälter *A* abzufliessen.

C. Schaedler.

5. Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Fichtenharz (Terpentinharz, Kolophonium, Glaspech), Terpentin	498 527	57 094	469 401	47 925
„ Terpentinöl und anderes Harzöl	104 807	16 581	98 162	10 963
„ Kautschuk und Guttapercha, roh oder gereinigt	21 551	1 787	23 562	1 358
„ Olivenöl (Speiseöl) in Fässern	28 204	2 518	27 155	2 984
„ Olivenöl in Fässern, amtlich denaturirt	68 940	—	71 578	—
„ Leinöl in Fässern	397 342	1 128	383 108	1 278
„ Palm- und Cocosnussöl	110 773	116 828	122 243	73 609
„ Cacaoöl (Cacaobutter) in consistenter Form	1 953	17	1 346	18
„ Rüböl, Rapsöl in Fässern	1 157	67 667	7 366	73 275
„ Schmalz von Schweinen u. Gänsen, sowie andere schmalzartige Fette	419 821	383	356 498	319
„ Stearin- u. Palmitinsäure, Paraffin, Walrat und ähnliche Kerzenstoffe	11 313	19 846	21 687	7 021
„ Fischspeck, Fischthran	119 690	2 994	114 098	4 903
„ Talg, auch gepresst	64 907	8 867	56 415	6 260

XXXIII. Wasser.

1. Meteorwasser.

Edw. Kinch (J. Chem. Soc. **51**, 92) berichtet über die auf der Versuchsstation zu Cirencester seit dem Jahre 1870 ausgeführten Chlorbestimmungen im Regenwasser. Letzteres wurde in einem kleinen Trog auf einer 443′ über dem Meeresspiegel gelegenen Stelle aufgefangen und das Wasser der sechs Wintermonate von dem der sechs Sommermonate getrennt. Im Winter war der Chlorgehalt des Wassers immer grösser, als im Sommer. Abnorme Chlormengen fanden sich in der Regel bei Südweststürmen, welche den Staub des Meerwassers von dem ca. 35 engl. Meilen entfernten Bristolcanal herbeiführen. Im September 1869 fand Church 6·71 Grain Chlornatrium in 1 Gall. Sturmwasser. — Das Regenwasser des Winters 1872—73 enthielt eine abnorme Menge Chlor; schliesst man diese Periode aus der 16jährigen Beobachtungszeit 1870—1885 aus, so erhält man als mittleren Chlorgehalt des Regenwassers für die Wintermonate 3·58 und für die Sommermonate 3·14 pro 1000000 Tln. Regenwasser. Lawes, Gilbert und Warington haben im Regenwasser von Rothamsted als Mittel von 6 Jahren in monatlichen Bestimmungen im Winter 1·99 per Million Chlor mehr gefunden, als im Sommer. —

Breslauer (D. Med. Z. 1886, 460) fand in 1 l Wasser der atmosphärischen Niederschläge in Brandenburg a./H.

	mg NH^3			mg N^2O^5		
	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum
im Jahre 1883 . .	1·34	2·57	1·23	2·68	4·74	1·07
im Jahre 1884 . .	2·035	2·71	1·41	2·33	4·14	1·32
im Jahre 1885 . .	1·76 (in den ersten 6 Monaten)			1·98 (in den ersten 6 Monaten)		

Schneewasser enthielt durchschnittlich 0·956 mg Ammoniak im Liter.

2. Tellurische Wasser.

Axel Hamberg (J. pr. Ch. (2) **33**, 433) beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des Stickstoffgases und der Kohlensäure im Meerwasser am Bord des Schiffes. Der Stickstoffgehalt in einem Tiefwasser ist derselbe, den dieses Wasser aufgenommen hatte, als es sich zuletzt an der Oberfläche befand. Verf. giebt eine Tabelle über den Stickstoffgehalt des Meerwassers bei verschiedenem Salzgehalt. — Besondere Versuche lehrten, dass das Meerwasser bei gleichem Salzgehalte und gleicher Alkalinität verschiedene Mengen Kohlensäure binden könne, je nach der Temperatur. Eine Differenz von 10° in der Temperatur entsprach einer Differenz von 3—6 Proc. im Kohlensäuregehalte. Daraus erklärt sich der grössere Reichtum der Polarwasser an Kohlensäure.

[1]) Techn.-chem, Jahrb. 8, S. 338.

Schelenz (Arch. Pharm. (3) **24**, 1015) bestimmte den Kochsalzgehalt des Nordseebades St. Peter. — B. Fischer (Z. f. Hyg. **2**, 54) beschreibt den das Meeresleuchten verursachenden Spaltpilz, welchen er *„Bacillus phosphorescens"* nennt. — Klimmetschek und Sobieczky (Ch. C. Bl. **17**, 676) haben die durch F. Fischer bei Jan Meyen gesammelten Seewasserproben einer chemischen Untersuchung unterworfen.

E. Egger (Not.-Bl. d. Vereins f. Erdk. (4) Heft 6 Mainz) veröffentlicht Beiträge über die wechselnde Zusammensetzung des Wassers der Nahe bei Bingen im Jahre 1885 und solche zu einer Hydrologie für die Provinz Rheinhessen.

B. Rosenberg (Arch. Hyg. **5**, 446) hat das Verhältnis der Anzahl der Bacterien im Mainwasser vor und nach der Aufnahme der Canalschwemmwässer der Stadt Würzburg festgestellt, die verschiedenen, meist vorkommenden Bacterienarten und die eigenartige Bedeutung der einzelnen Formen für den Ort des Vorkommens studirt.

Nach Fr. Stolba (Listy chem. **11**, 5; Ch. C. Bl. **18**, 94) enthielt 1 l Moldauwasser (bei einem Wasserstande von 39 cm über der Normalen nahe der altstädter Wehre in Prag am 5. Juni 1886 entnommen) 141 mg suspendirte Stoffe (Lehm), in Lösung befanden sich 15·60 mg Kalk, 6·47 mg Magnesia, 5·52 mg Kali, 6 mg Natron, 1·30 mg Eisen (als Oxyd), 19·38 mg CO^2, 5·01 mg SO^3, 7·95 mg SiO^2, 5·63 mg Cl, Spuren von Nitraten, 11·5 mg organische Substanz. Härte = 2·54°.

Fr. Kundrat (Listy chem. **10**, 240; Ch. C. Bl. **18**, 172) hat das Radbuza-Wasser bei Pilsen untersucht.

Soyka (Tagbl. 59 Naturf.-Vers. 1886, 230) bespricht die Grundwasserschwankungen von Berlin und München nach den klimatischen und epidemiologischen Beziehungen. —

De Lesseps (C. r. **104**, 272) teilt die Analysen zweier Wasserproben aus einem artesischen Brunnen im Gebiete des tunesischen Schotts, sowie von einer natürlichen Quelle des Uëd Ref mit.

R. Fresenius untersuchte das Wasser der Schützenhofquelle (J. f. pr. Ch. **35**, 122) und des Kochbrunnens (J. f. pr. Ch. **35**, 126) in Wiesbaden und erhielt folgende Resultate:

1 l Wasser aus dem Kochbrunnen:		aus der Schützenhofquelle enthielt:	
Chlornatrium	6·828 g	5·154	g
Chlorkalium	0·182 „	0·157	„
Chlorlithium	0·023 „	0·025	„
Chlorammonium	0·017 „	0·012	„
Chlorcalcium	0·627 „	0·585	„
Bromnatrium	0·0043 „	0·002	„
Jodnatrium	0·000 017 „	0·000 028	„
Calciumsulfat	0·072 4 „	0·134	„
Strontiumsulfat	0·021 9 „	0·020	„
Bariumsulfat	0·001 2 „	0·000 01	„
Calciumcarbonat	0 266 4 „	0·139	„
Magnesiumcarbonat	0·177 6 „	0·124	„

1 l Wasser aus dem Kochbrunnen:		aus der Schützenhofquelle enthielt:	
Ferrocarbonat	0·0067 g	0·002	g
Manganocarbonat	0·00089 „	0·0006	„
Calciumarsenat	0·000225 „	0·000006	„
Calciumphosphat	0·000028 „	—	
Calciumborat	0·001 03 „	—	
Kieselsäure	0·0627 „	0·050	„

Die freie Kohlensäure des Kochbrunnens beträgt 0·2497 g, der Schützenhofquelle 0.3081 g i. l. Die aufsteigenden Gase der Schützenhofquelle bestehen in 100 cbcm aus 38·47 cbcm Kohlensäure und 61·53 cbcm Stickstoff. Hieran schliesst sich eine Vergleichung der Quelle mit anderen Mineralquellen und mit dem Wasser der neuen Leitung. — Im Kochbrunnen sind noch in unwägbarer Menge Rubidium, Caesium, Salpetersäure, Titansäure, Kupfer, Schwefelwasserstoff, organische Substanzen vorhanden. Die Zusammensetzung der ausströmenden Gase beträgt in 100 cbcm 88·8 Kohlensäure, 11·47 Stickstoff mit einer Spur Sauerstoff, 0·53 leichtem Kohlenwasserstoff. Verf. vergleicht die Resultate dieser Analyse mit den von ihm früher 1849 erhaltenen. — Die Curanstalt Rohitsch-Sauerbrunnen in Steiermark ist um eine neue Quelle, die Styria-Quelle, bereichert worden, welche nach einer Analyse von Max Buchner (Pharm. Z. f. Russl. **25**, 438) zur Gruppe der alkalisch-salinischen Mineralwässer gehört und im Liter enthält

Kaliumsulfat	212·9 mg	Calciumphosphat	2·74 mg
Natriumsulfat	1927·7 „	Calciumbicarbonat	835·7 „
Natriumnitrat	0·9 „	Magnesiumbicarbonat	4533·3 „
Chlornatrium	94·2 „	Ferrobicarbonat	6.2 „
Jodnatrium	0·03 „	Völlig freie Kohlensäure	3149·6 „
Natriumbicarbonat	1422·8 „		

G. Janeček (Rad. jugosl. akad. **7**, 78; Ch. C. Bl. **18**, 172) veröffentlicht die Analyse des Jamnicer alkalisch-muriatischen Säuerlinges, eines in Kroatien und den benachbarten Ländern vielgebrauchten Wassers. Die Quelle liegt in der Nähe von Agram. 1 l Wasser enthält

Na^2O	2724·3 mg	SrO	0·1 mg	gebundene Co^2	1857·2 mg
K^2O	67 5. „	BaO	0·04 „	SO^3	36·7 „
Li^2O	2 6 „	FeO	9·56 „	P^2O^5	2·1 „
CaO	252·4 „	MuO	0 31 „	N^2O^3	0·1 „
MgO	77·9 „	Al^2O^3	2·72 „	B^2O^3	0·09 „
SiO^2	26·9 „	Cl	605·7 „	Br	0·24 „
freie Co^2 und halbgebundene	2934·4 „			J	0·52 „

Bemerkenswert ist die Aehnlichkeit mit der Célestinsquelle in Vichy. — Die Kronenquelle zu Obersalzbrunn in Schlesien enthält nach Polech (Pharm. Z. f. Russl. **25**, 335) i. l.:

NaCl	58·99 mg	$LiHCO^3$	11·4 mg	Fe-bicarbonat	9·13 mg
Na^2SO^4	180·10 „	$Ca(HCO^3)^2$	712·64 „	SiO^2	34·6 „
K^2SO^4	40·86 „	$Mg(HCO^3)^2$	404.77 „	Summe der festen Bestandteile	2330·5 „
$NaHCO^3$	872·64 „	Al^2O^3	0·47 „		

1 l Wasser ergab 849·4 cbcm freie CO^2 (bei 10·5° und 740 mm B). — Ein in Gnesen aufgefundener alkalischer Säuerling enthält nach einer Analyse von Jesserich (Z. Mineralw. Fabr. **3**, 304) im Liter 775 mg Kochsalz,

400 mg Kaliumsulfat, 383 mg Kaliumcarbonat, 43 mg Eisenoxyd und Thonerde.

A. K. Dambergis (Ber. **19**, 2538) teilt die Analysen von Mineralquellen auf den griechischen Inseln Aegina und Andros mit. Das Wasser zweier auf Aegina befindlicher Quellen hat eine Temperatur von 26° C und das spec. Gew. von 1·00963 bei 12°; das Wasser aus der Quelle von Andros hat eine mässige Temperatur und das spec. Gew. 1·00015 (14°).

Die Analyse der Heilquelle des Moorbades Letin in Böhmen ergab, wie Bělohoubek (Listy Chem. **11**, 114; Ch. C. Bl. **18**, 306) mitteilt, für 1 l Wasser in mg: 2·19 K^2SO^4. 14·24 Na^2SO^4. 15·28 $CaSO^4$, 0·31 Na^2SO^3, 7·95 NaCl, 4·60 $MgCl^2$, 11·35 Na^2CO^3, 0·14 Li^2CO^3, 0·18 $(NH^4)^2CO^3$, 96·42 $CaCO^3$, 36·88 $MgCO^3$, 1·11 $FeCO^3$, 0·05 $Fe^3(PO^4)^2$, 1·09 $Al^2(PO^4)^2$, 28·52 SiO^2, 14·62 organ. Substanz, 66·71 halbgebundene CO^2, 47·67 freie CO^2. — Nach Fr. Stolba (Listy Chem. **11**, 85; Ch. C. Bl. **18**, 258) beträgt der Gehalt der Eisenquelle unterhalb des Labutkaberges bei Lieben im Liter Milligramme: 68·35 $FeCO^3$, Spuren $MnCO^3$, 154·64 $MgCO^3$, 74·28 $MgSO^4$, 560·66 $CaSO^4$, 66·80 $Ca(NO^3)^2$, 66·10 NaCl, Spuren KCl, 15·10 $CaCl^2$, 12·50 SiO^2, Spuren organischer Stoffe. — Wanklyn (Chem. N. **54**, 300) hat im Wasser von Woodhall Spa bei Lincoln das Vorkommen von freiem Jod beobachtet. — Ed. Willm (C. r. **103**, 416) hat das Wasser von vier verschiedenen Quellen von Bagnères de Luchon (Haute Garonne) analysirt. Auffallend ist der Gehalt an Natriumthiosulfat (0·0019—0·0057 g i. l) und die hohe Alkalinität der Wässer. — Camèrè (J. Pharm. Chim. (6) **18**, 329) macht über die Mineralwässer von Châtel-Guyon Mitteilung und veröffentlicht die Analysen der beiden wichtigsten Quellen, der von Deval und von Sardon.

1 l der Quelle von	Deval	Sardon enth.	1 l der Quelle von	Deval	Sardon enth.
Freie Kohlensäure . . .	1218·8 mg	1172·8 mg	Natriumchlorid	1843·6 mg	1970·9 mg
Calciumbicarbonat. . .	2469·7 „	2497·1 „	Magnesiumchlorid . . .	1216·8 „	1156·9 „
Magnesiumbicarbonat.	421·5 „	386·6 „	Kaliumchlorid	179·8 „	161·7 „
Ferrobicarbonat	26·5 „	33·5 „	Lithiumchlorid	25·0 „	20·0 „
Natriumsulfat	521·5 „	526·2 „	Natriumarseniat	Spuren	Spuren

St. Meunier (C. r. **103**, 1205) hat einige Mineralwässer von Java untersucht und drei derselben ganz auffällig reich an festen Bestandteilen (I. 15870 mg, II. 27000 mg und III. 28760 mg im l) gefunden. Für die Quellen ist das Fehlen von Calciumcarbonat einerseits und das Ueberwiegen von Calciumchlorid charakteristisch. Die quantitative Zusammensetzung ist für die drei Quellen fast die gleiche, nämlich Chlorcalcium 54·203, Chlormagnesium 40·651, Chlornatrium 2·860, Chlorkalium 1·104 pro 10000 Wasser.

Herm. Seidler (Z. Mineralw.-Fabr. **3**, 109) untersuchte die neue Badequelle in Kemmern (Riga). 1 l des Wassers enthielt bei 8° 0·012160 g freien Schwefelwasserstoff und 0·0301 g Schwefelcalcium. — A. Gawalowski (Z. Mineralw.-Fabr. **3**, 177) untersuchte eine in nadelförmigen Krystallen aus einer italienischen Schwefelquelle sich abscheidende

Substanz und fand sie im wesentlichen aus Magnesiumsulfat (78·11 Proc.) bestehend. — Die Gegenwart von Bacterien in den Niederschlägen aller kalten und warmen Schwefelquellen sieht L. Olivier als feststehend an. Derselbe beschreibt die Organismen solcher Quellen (J. Pharm. Chim. 1886, 459).

Die Therme von Leuk (Kanton Wallis, Schweiz) wurde von G. Lunge und R. E. Schmidt (Z. anal. Ch. **25**, 309) analysirt. 1 kg Wasser enthielt u. a. 1·428 g $CaSO^4$, 0·269 $MgSO^4$, 0·0871 Na^2SO^4, 0·0019 $SrSO^4$, 0·0965 $CaCO^3$, 0·0206 $MgCO^3$, 0·0012 NaCl, 0·0112 KCl, 0·00037 LiCl, 0·0039 g CO^2 = 1·97 cbcm, 0·00094 g Sauerstoff = 0·66 cbcm, 0·00905 g Stickstoff = 7·21 cbcm. Die Gase, welche aus der Quelle entweichen, bestanden aus 2·12 Vol.-Proc. CO^2, Spur O und 97·88 Vol.-Proc. N. Das spec. Gew. des Wassers betrug 1·00194 (15°).

Th. Poleck (Chem. Analysen schlesischer Mineralquellen, Breslau 1885; Chem. C. Bl. **17**, 370) hat seine früheren Analysen der Thermen von Warmbrunn am Fusse des schlesischen Riesengebirges zusammengestellt und neue Untersuchungen zweier Quellen, von denen die eine aus einem 165 m tiefen Schachte mit 26° C., die andere aus einem 25 m tiefen Bohrloche mit 24·5° C. zu Tage tritt, angestellt. Die Quellengase der beiden letzteren Quellen bestehen aus 99·03 bezw. 99·88 Proc. Stickstoff und 0·97 bezw. 1·12 Proc. Sauerstoff; Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sind nicht vorhanden. Beide Quellen enthalten viel Natriumsulfat, Chlornatrium, Natriumcarbonat sowie Kieselsäure, (0·08 g im l).

Die Französischen Ministerien des Handels und der öffentlichen Arbeiten haben von zwei höheren Bergbeamten Denkschriften über Frankreichs Mineralquellen ausarbeiten lassen, von denen die Z. Mineralw.-Fabr. (**3**, 53) einen Auszug bringt.

3. Wasserversorgung.

Erfahrungen über den Keimgehalt brauchbarer Trink- und Nutzwässer als Ergebnisse einer Sammelforschung wurden von G. Wolffhügel (Arb. Kais. Ges. **1**, 546) in Bezug auf Quellwasser, Brunnen- und Flusswasser von Gotha, München, Mainz, Danzig, Wien, Jena, Schwarzenberg in Sachsen, Frankfurt a. M., Hildesheim, Freiburg i. B., Rastatt, Berlin, Rudolstadt mitgeteilt. Neben den bacteriologischen Befunden haben auch die Ergebnisse der chemischen Analyse Berücksichtigung gefunden. — Die Trinkwasser der Stadt Kiel wurden von A. Emmerling und G. Loges (Kiel 1886, einer Untersuchung unterworfen. A. Gawalowski (Z. Mineralw.-Fabr. **3**, 205) bespricht die Approvisionirung der Stadt Brünn mit trinkbarem Wasser. — E. Fricke (Inaug. Dissert. Erlangen 1886) veröffentlicht eine Arbeit über die Hydrographie der Stadt Königslutter und des Elmgebietes. — O. du Mesnil (Ann. d'Hyg. **17**, 1) liefert eine Beschreibung der verschiedenen in Paris consumirten Wässer (Trink- und Gebrauchswässer). Das Seinewasser wurde von verschiedenen Stellen entnommen und chemisch und bacteriologisch untersucht. Es wird noch eine Anzahl von Analysen solcher Quellwässer mitgeteilt, die für die

Wasserversorgung der Stadt Paris in Betracht kommen können. — Moers (C.-Bl. allg. Ges., Ergänzungsh. **2**, 133) untersuchte die Brunnen der Stadt Mülheim bacteriologisch; dieselben enthielten 80—6397 Keime im cbcm. Die Zahl der Keime nimmt bis zum September stetig zu und fällt von da ab wieder. In einem Trinkwasser, welches direct mit Jauche, in welcher sich unzweifelhaft Typhusdejectionen befanden, verunreinigt war, will Verf. Typhusbacillen nachgewiesen haben. Wasser aus den rheinischen Wasserwerken Mülheim, Deutz, Kalk ergab nach Moers im Durchschnitt 62 Keime pro 1 cbcm. — A. Poehl (C.-Bl. Bacter. **1**, 331) bestimmte die Bacterienmenge im Newawasser.

Weir (Engl. P. 9567/1886) beschreibt eine Vorrichtung zur Gewinnung von Süsswasser aus Seewasser für Schiffe. — O. Jacobsen (Rep. anal. Ch. **6**, 572) schlägt vor, um Meerwasser trinkbar zu machen, dasselbe zum Gefrieren zu bringen und während des Gefrierens bei starker Kälte stark zu rühren. —

G. v. Knorre (Ges. Ing. **10**, 162) hat die Ursachen der Corrosion von den im Mauerwerke oder in der Erde liegenden Bleiröhren erforscht. Die Corrosion findet vornehmlich dann statt, wenn Bleiröhren mit freien Aetzkalk enthaltendem Mörtel oder Cement bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit in Berührung kommen. — B. Fischer (Pharm. Ztg.; Z. Mineralw.-Fabr. **3**, 249) fand in Leitungswasser, welches in geschwefelten Bleiröhren ohne Luftzutritt gestanden hatte, 0·0033 g (metallisches) Blei pro l gelöst. — C. Aird (Ges. Ing. **9**, 570) beleuchtet die Frage der Bleivergiftungen durch Wasser. — H. Bunte (J. Gasbel. 1887, 61, 102) stellt die Erfahrungen und Versuche über die Anwendung verzinkter Eisenröhren für Wasserleitungen zusammen. Verf. hält solche Röhren für gesundheitlich nicht bedenklich. —

4. Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke.

E. Johanson (Pharm. Z. Russl. **25**, 540) prüfte die Filter von Arnold und Schirmer[1]), System Piefke, von A. Krumbügel in Petersburg und von Georg Cheavin in Boston auf die Fähigkeit den Gehalt an denjenigen organischen, zersetzten und keimfähigen Substanzen zu beseitigen oder zu verringern, welche durch die Kaliumpermanganat-Probe angegeben werden. Als einfachen Weg zur approximativen Bestimmung der Güte eines Trinkwassers resp. als Kriterium dafür, ob ein Wasserfilter noch wirksam ist oder nicht, empfiehlt Verf. eine colorimetrische Vergleichung des unfiltrirten und filtrirten Wassers (!!).

Plagge (Tagebl. Naturf. Vers. 1886, 323) beurteilt die Leistungsfähigkeit eines Filters danach, was dasselbe in der Vernichtung resp. Zurückhaltung der im Wasser vorhandenen Bacterien zu leisten vermag; ein Filter, welches alle übrigen Bacterien zurückhalte, gewähre auch gegen die In-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 350.

fectionsstoffe einen sicheren Schutz. Die meisten der vom Verf. geprüften Hausfilter, spec. solche aus Eisenschwamm, Kohle, Stein, Kies, Cellulose erfüllen diese Forderung keineswegs; Versuche mit Typhus- und Cholera-Reinculturen erwiesen, dass derartige Filter auch diese Infectionsstoffe durchliessen. Günstiger waren die Resultate bei Thon- und Asbestfiltern, die in der That eine Zeit lang keimfreies Wasser zu liefern vermögen, eine Leistung, welche allerdings vorübergehend ist.

W. Hesse (Z. Hyg. **1**, 178) hat Versuche mit neuen Asbest- und Thonzellenfiltern angestellt; während richtig besorgte Asbestfilter stets dauernd keimfrei filtriren, war dies bei den Thonzellen (namentlich den Chamberland'schen) keineswegs der Fall. Nichtsdestoweniger sind letztere aus bestimmten Gründen den ersteren gleichwertig.

Fr. Breyer hat ein Verfahren zur Erzeugung sehr feiner Asbestfasern für Filter[1]) (Mikromeinbranfilter) angegeben (D. P. 37900). — Paul Fliessbach (D. P. 37082) entfärbt und filtrirt Flüssigkeiten durch carbonisirte Faserstoffe, d. s. organische oder mineralische Faserstoffe, auf denen fein zerteilte Kohle durch Adhaesion befestigt ist.

Olof Frederik Oeberg (D. P. 37349) stellt Filterkörper aus plastisch poröser Kohle[2]) her, welche für Mikroorganismen undurchdringlich sein sollen. Der Mantel des Filters besteht aus einem Gemenge von Cement mit 33⅓—50 Proc. Kieselguhr, Kreide oder pulverisirter Thonware.

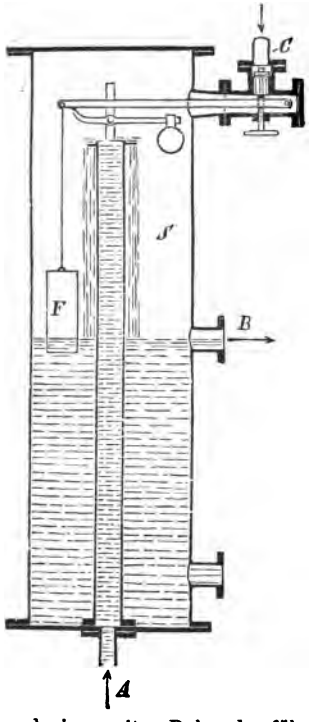
Beim Filter von E. C. Allam (Engl. P. 9838) durchfliesst das Wasser mehrere Asbestschichten.

Die Reinigung des Wassers mit Berücksichtigung seiner Verwendung in der Textilindustrie bespricht E. von Cochenhausen (Inaug. Dissert. Leipzig 1886; — Chem. C. Bl. **17**, 779). Während das nach den Methoden von de Haën und Bohlig gereinigte Wasser nur zur Kesselspeisung verwendet werden kann, liefert die von Stingl verbesserte Wasserreinigungs-Methode von Schulze (Dingl. **188**, 217; Chem. C. Bl. 1878, 556), besonders bei Anwendung des Klärapparates von Stingl, ein Wasser, welches zu allen Verwendungsarten, welche in der Textilindustrie in Betracht kommen, brauchbar ist. Die Kosten des letzteren Processes sind geringer als diejenigen, welche durch die Anwendung der beiden ersteren Processe verursacht werden. Wenn ein Wasser freie Säuren enthält, so kann die Reinigung desselben nur nach der Schulze-Stingl'schen Methode ausgeführt werden, da durch Anwendung der Methoden von de Haën und Bohlig die Härte des Wassers in vielen Fällen erhöht wird. Die Ausscheidung der als Carbonat in dem Wasser gelösten Magnesia gelingt eben so vollständig durch Kalk, als durch Aetznatron, wenn man die erforderlichen Kalkmengen nach der Gleichung: $MgCO^3 \cdot CO^2 + 2\ Ca(OH)^2 = Mg(OH)^2 + 2\ CaCO^3 + H^2O$ berechnet. Durch Anwendung von Kalk statt des Aetznatrons vermeidet man den Nachteil, dass, wenn grosse Mengen von Magnesiumcarbonat entfernt werden

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 505. — [2]) ebenda **8**, S. 341.

müssen, das gereinigte Wasser Natriumcarbonat enthält, welches beim Verdampfen starkes Schäumen des Kesselwassers verursacht. Die als Chlorid und als Sulfat vorhandene Magnesia kann jedoch nur durch Aetznatron abgeschieden werden. Da ein Teil der in dem Wasser enthaltenen organischen Stoffe ebenfalls durch Kalk abgeschieden wird und die Bestimmung dieser Menge durch Gewichtsanalyse nicht möglich ist, so kann die zur Reinigung erforderliche Menge von Kalk nur durch einen Titrirversuch mit einer Probe des Kalkwassers, welches bei der Reinigung des Wassers im Grossen verwendet wird, ermittelt werden. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Titriren mit $^1/_{100}$ Normalsäure liefert Resultate, welche als Controle bei der durch die quantitative Analyse des Wassers gefundenen Zahlen sehr brauchbar sind (vgl. Fleck, Z. anal. Ch. **7**, 351 und **11**, 333). Die Resultate der Bestimmung der freien Kohlensäure nach Kubel-Tiemann sind ungenau; aus diesem Grunde giebt die abgekürzte Wasseranalyse nach Boutron-Boudet und Trommsdorff (Dingl. **228**, 453; Z. anal. Ch. **8**, 330) falsche Resultate. Behufs der Härtebestimmung im Wasser verwendet man am richtigsten eine gesättigte Gypslösung, auf welche man die Seifenlösung einstellt, und bei der Ausführung der Härtebestimmung die Wasserprobe, in welcher durch $^1/_{100}$ Normalsäure die Kohlensäure (vorübergehende Härte) bestimmt worden ist und alle kohlensauren Salze in Sulfate verwandelt worden sind (die Löslichkeit des Gipses ist deshalb verschieden gross gefunden worden, weil dieselbe nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Art des verwendeten Gipses und von der Zeit, welche seit der Darstellung der Lösung verstrichen ist, abhängt).

Fig. 198.

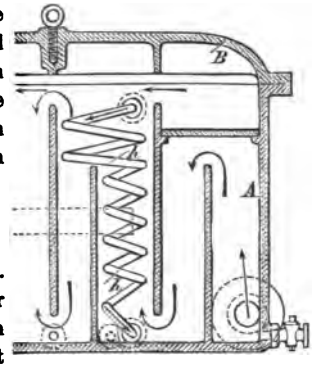


Nach dem Verfahren zur Reinigung von Kesselwasser von Otto Schröter in Guben (D. P. 36175) wird mit Hilfe eines durch einen Schwimmer *F* bewegten Dampfventils *C* periodisch in den über dem Dampfkessel aufgestellten Schlammsammler *S* Kesselwasser durch *A* angesaugt, welches dann durch *B* gereinigt wieder zurückfliesst.

Nach dem (D. P. 36313) von Gustav Stoff in Berlin wird behufs Speisung von Dampfkesseln und Reinigung des Wassers der Kessel fortdauernd durch ein Rohr mit mehr Wasser gespeist, als in demselben verdampft. Das überschüssige Wasser wird durch ein Steigrohr, das Abschaumbecken und ein zweites Rohr abgeführt.

Gebrüder Howaldt in Kiel (D. P. 35613) reinigen das Kesselspeisewasser in folgender Weise: Das durch den Behälter *A B* strömende Wasser wird durch eine besondere Heizung, z. B. durch eine Dampfschlange *h* erhitzt, um die Fettbestandteile und die Luft leichter und besser vom Wasser abzusondern. In die vom Behälter *A B* nach dem Fettreservoir führende Rohrleitung ist ein Glasrohr eingeschaltet, um erkennen zu lassen, was aus *A B* abgelassen wird.[1])

Fig. 199.



5. Untersuchungsmethoden.

G. Wolffhügel und O. Riedel (Arb. Kais. Ges. **1**, 455) haben zahlreiche Versuche über das biologische Verhalten der Bacterien im Wasser angestellt. Die Arbeit liefert einen Beitrag zur Klärung der Frage, ob und unter welchen Umständen pathogene Mikroorganismen, die in Brunnen oder andere Bezugsquellen der Wasserversorgung gelangen, im Wasser die Bedingungen zu ihrer Vermehrung erlangen; andererseits wurde festgestellt, dass die bacteriologische Prüfung des Trink- und Nutzwassers unmittelbar nach der Entnahme stattfinden muss, womöglich unter Vermeidung eines längeren Transportes an Ort und Stelle selbst. — Merkel (Ber. V. Vers. d. freien Ver. bayer. Vertr. d. angew. Ch. zu Würzburg. Berlin 1887. 33) empfiehlt für die bacteriologische Untersuchung das von R. Koch[2]) angegebene Plattenverfahren. — Auch W. Herabus (Z. Hyg. **1**, 193) teilt seine Versuche über das Verhalten der Bacterien im Brunnenwasser mit und berichtet über reducirende und oxydirende Eigenschaften der Mikroben.

Dasselbe Thema behandelt Mead Bolton (Z. Hyg. **1**, 76); Verf. kommt zu den nämlichen Ergebnissen betreffs der Vermehrung der Bacterien im Wasser und der Notwendigkeit, letzteres sofort nach der Entnahme zu untersuchen. Bemerkenswert sind die Consequenzen, welche Bolton aus den Resultaten seiner Untersuchungen zieht, dass nämlich die Zahl der Bacterien in einer Wasserprobe in vielen Fällen weder für die chemische Beschaffenheit, noch für den Grad der Verunreinigung, noch für die Infectionsgefahr des Wassers sichere Anhaltspunkte giebt, da die Anzahl der entwickelungsfähigen Keime in erster Linie immer von der Anwesenheit der eigentlichen Wasserbacterien und von den einer Vermehrung derselben förderlichen Bedingungen abhängig ist. — J. M. N. Munro (Chem. N. **53**, 307) untersuchte die Bildung und Zerstörung von Nitraten und Nitriten in künstlichen Lösungen und im Fluss- und Quellwasser. — Ueber Nitrification durch Bacterien be-

[1]) Vgl. D. P. 24021 im Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 351. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **5** S. 387.

richten auch A. Celli und Marino-Zucco (Rendiconti della R. Acad. dei Lincei 1886). — T. Leone (Rendic. R. Acc. dei Lincei **3**, 37; Chem. C. Bl. **18**, 280) verfolgte den durch die Entwicklung von Bacterien veranlassten Process der Zersetzung der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen.

E. Geissler (Pharm. Centr. **27**, 243) berichtet über den Nachweis des Typhusbacillus in einem Trinkwasser, welches chemisch nicht zu beanstanden war.

A. Pfeiffer (Rep. an. Ch. **6**, 517) beschreibt eine Methode zur Entnahme und Verpackung von Wasserproben für die bacteriologische Untersuchung.

M. Petrowitsch (Z. anal. Ch. **25**, 200) prüft die Reaction der Brunnenwässer mit Rosolsäure. — K. J. Williams und W. Ramsay (Chem. N. **54**, 9) haben die Schützenberger'sche Methode der Sauerstoffbestimmung im Wasser mit anderen zu gleichem Zwecke dienenden Verfahren verglichen und gute Resultate erhalten. — Nach Ramsay (Chem. N. **54**, 10) enthalten natürliche (auch destillirte) Wässer eine Kaliumpermanganat reducirende Substanz, welche Wasserstoffsuperoxyd zu sein scheint. Die vom Verf. beschriebenen Versuche zeigen, unter welchen Umständen und in welcher Menge diese Substanz gebildet wird.

Zum Nachweis von Nitriten empfiehlt Zambelli (An. di Chim. Farmacol. 1886, 231) das Wasser mit einigen Tropfen durch Schwefelsäure angesäuerter Sulfanilsäurelösung zu versetzen, etwa 10 Minuten verschlossen stehen zu lassen und dann Ammoniak und Phenol hinzuzufügen; es tritt bei Anwesenheit von Nitriten eine Gelbfärbung ein. Man kann das Phenol durch Naphtol ersetzen. Das Verfahren erlaubt eine colorimetrische Bestimmung der Nitrite. — Sydney Harvey (Analyst 1886, 181) reducirt die Nitrite durch Aluminium und Alkali und bestimmt das gebildete Ammoniak durch Nesslerisiren. — Das Princip der gesonderten Bestimmung der Nitrite und Nitrate nach Greitherr (Ber. über die V. Vers. der freien Vereinig. bayer. Vertreter d. angew. Ch. zu Würzburg, Berlin 1887, 76) beruht auf dem Verhalten des neutralen und sauren Ferrochlorids gegen Nitrite und Nitrate; durch das erstere werden zunächst die Nitrite und durch die saure Eisenlösung die unzersetzt gebliebenen Nitrate zu Stickoxyd reducirt. Zur Ausführung wird das von Böhmer modificirte Schultze'sche Verfahren benutzt, bei dem das entwickelte Stickoxydgas gewichtsanalytisch bestimmt wird, indem man zur Absorption des letzteren eine Salpetersäure-Chromsäure-Lösung anwendet. Der in Anwendung gebrachte Apparat ist eine Modification des Böhmer'schen Apparates.

Nach Reichardt (Arch. Pharm. (3) **24**, 789) giebt die Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxydgas die richtigsten Resultate; bei den gewöhnlichen einzelnen Prüfungen genügt dagegen die Bestimmung als Ammoniak nach Reduction mit Zink und Kalilauge. Da letztere, ebenso wie das Aetznatron, häufig Salpeter enthalten, so muss man die Hydroxyde durch Umschmelzen mit Zinkstaub davon befreien. — L. Spiegel (Z. Hyg. **2**, 163) hat die verschiedenen Methoden der Bestimmung der Salpetersäure im

Trinkwasser geprüft, die noch vorhandenen Fehlerquellen des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens aufgedeckt und zu beseitigen versucht und eine neue colorimetrische Methode zur annähernden Bestimmung der Nitrate angegeben, welche auf der Anwendung der Diphenylaminprobe beruht.

Die Bestimmung der organischen Substanzen im Brunnenwasser führt A. Köbrich (Chem. Z. 1887, 4) mit einer Lösung von 0·5 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser und 150 g reine Schwefelsäure aus. Die Lösung wird drei Stunden lang auf 90° erhitzt. 100 cbcm Brunnenwasser werden mit 50 cbcm dieser Chamäleonlösung und 15 g concentrirter Schwefelsäure 3 Stunden auf 90° erhalten und der Ueberschuss des nicht reducirten Permanganats mit Oxalsäure zurücktitrirt. Chlorverbindungen sollen zuvor mit Silbernitrat entfernt werden, Nitrite mit Permanganat oxydirt werden. — Alex. Herzfeld (Ber. **19**, 2618) hat bei Anwendung der Chromsäuremethode nach Degener zur Ermittelung der organischen Substanzen bei Anwesenheit von Chloriden zu hohe Resultate erhalten; dies vermeidet man, wenn die Kohlensäure behufs Absorption des bei der Oxydation sich entwickelnden Chlors über gepulvertes Antimon und dann erst in den Kaliapparat geleitet wird.

Nach C. E. Ellis (Chem. N. **54**, 99) ist es bei der Härtebestimmung mit Seifenlösung notwendig, die letztere in kleinen Mengen (nicht über 1 cbcm auf einmal) dem Wasser zuzufügen.

Fricke (Z. Mineralw.-Fabr. **8**, 265) kocht zur Bestimmung der Schwefelsäure 200 cbcm Wasser mit Sodalösung, wodurch der Kalk gefällt wird. Von der geklärten und wieder auf 200 cbcm aufgefüllten Flüssigkeit werden 100 cbcm neutralisirt, mit Barytwasser von bekanntem Gehalt gekocht, aus der siedend heissen Flüssigkeit der Ueberschuss des Baryts mit Kohlensäure gefällt, gekocht, wieder filtrirt und der Niederschlag mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure erwärmt. Aus der Menge der verbrauchten Salzsäure erfährt man den Ueberschuss des zugesetzten Baryts und daraus wieder die Menge der vorhanden gewesenen Schwefelsäure.

A. B. Cooper (Journ. Soc. Chem. **5**, 84) giebt folgende Zahlen über die Genauigkeit verschiedener Reagentien zur Nachweisung von Metallen im Trinkwasser:

Metall	Reagens	Flüssigkeitshöhe	
		von 93 mm	367 mm
		1 Tl. Metall gefunden in Tln. Wasser	
Kupfer	Ferrocyankalium	4·000 000	11·750 000
	Ammoniak	1·000 000	1·950 000
	Schwefelwasserstoff	4·150 000	15·600 000
Zink	Schwefelammonium	2·500 000	—
Arsen	Schwefelwasserstoff	3 600 000	7·520 000
Blei	Kaliumchromat	4·000 000	8·875 000
	Schwefelwasserstoff	100·000 000	196·000 000

Die Methoden zur Prüfung des Wassers für technische Zwecke (Ber. ü. d. V. Vers. d. freien Ver. bayer. Vertret. d. angew. Chem. zu Würzburg, Berlin 1887, 67) bespricht Herm. Kaemmerer. Für die Beurteilung eines Wassers zum Speisen der Dampfkessel erscheinen fast ausschliesslich von Bedeutung die Menge der im Wasser enthaltenen Kesselstein bildenden Substanzen und ein etwaiger Gehalt an Magnesiumchlorid und Magnesiumnitrat, durch deren Zersetzung Salzsäure, Salpetersäure, bezw. Chlor und Stickoxyd frei werden und die Kesselwände corrodiren können.

Der sicherste Weg zur Ermittelung der im Wasser enthaltenen Kesselsteinbildner besteht darin, dass man diese durch Wägung direct bestimmt. Man kann die Resultate in der Weise mitteilen, dass man die in 1 cbcm des Wassers enthaltenen 1. suspendirten Stoffe, 2. die Carbonate und andere durch Erhitzen fällbare Substanzen, 3. das Calciumsulfat, und 4. die Gesamtmenge der Kesselsteinbilder in Grammen angiebt.

Für die Beurteilung der Verwendbarkeit eines Wassers zum Speisen von Dampfkesseln ist ferner die Möglichkeit der Corrosion der Metalle durch das Wasser zu berücksichtigen. Verf. beobachtete an einem neuen Dampfkessel die Entstehung von Efflorescenzen und stetes Entweichen von Stickoxyd resp. Stickstoffdioxyd an allen Stellen, an denen das Manometer und die Ableitungsröhren eingesetzt waren. Die Efflorescenzen bestanden aus Nitraten, Nitriten, Chloriden und Sulfaten des Calciums und Magnesiums. Beim gelinden Erwärmen entwickelten dieselben ausser Stickoxyd auch Chlor und Salzsäure. Das Wasser selbst enthielt keine Nitrite, wol aber ausserordentlich viel Salpetersäure und Chlor, beide vorzugsweise an Magnesium gebunden. Es empfiehlt sich für die Beurteilung eines Wassers in dieser Hinsicht, den Abdampfrückstand von 1 l desselben in einer Porcellanschale allmälig zu erhitzen und die entweichenden Dämpfe mit Lackmus- oder Jodkaliumpapier zu prüfen. Man sollte sich überhaupt dahin einigen, dass der Gebrauch aller Wässer, deren Abdampfrückstände beim Erhitzen saure Gase (Salzsäure, Salpetersäure, Stickoxyd oder Chlor) entwickeln, zum Speisen von Dampfkesseln dringend zu widerrathen sei. Sollte deren Gebrauch aber nicht umgangen werden können, so sind dieselben vor dem Gebrauch nach einer der bekannten Methoden zu reinigen, indem man das Magnesium vorher durch Kalkwasser oder durch Natron ausfällt. Auch die Nitrate der Alkalimetalle erleiden Zersetzungen mit Metallen, sobald ihre Lösungen im Dampfkessel eine gewisse Concentration erreicht haben.

Nach B. Jegel (ebenda, 72) kommen für die Begutachtung von Wässern zu technischen Zwecken folgende Stoffe in Betracht: 1. die suspendirten Körper; 2. die Körper, welche zeitweilig nur mit fortgeführt werden, wie z. B. der unter dem Namen *„Beggiatoa alba“* bekannte Spaltpilz, welcher selbst Röhren von 1 dm Durchmesser zu verstopfen vermag, die Ventilkästen ausfüllt, so dass die Ventile ihren Dienst versagen u. dgl. m.; 3. die Carbonate und Sulfate des Calciums und Magnesiums und 4. die Chloride, Nitrate und die freie Kohlensäure als corrosiv wirkende Stoffe.

6. Künstliche Mineralwässer.

J. Sohnke (Z. Mineralw.-Fabr. **2**, No. 22 u. 23) hat das Verhalten der Mikroorganismen in mit Kohlensäure unter Druck imprägnirtem Wasser und in den zur Herstellung künstlicher Mineralwässer erforderlichen Salzlösungen untersucht. Zweifellos ist nach der Meinung des Verfassers die Kohlensäure die Veranlassung, dass sich die Mikroben im kohlensauren Wasser vermindern, wenn schon bei den mit lufthaltiger Kohlensäure bereiteten Wässern durch den darin enthaltenen Sauerstoff und durch die organische Substanz des Brunnenwassers als Nährboden zunächst eine Vermehrung derselben stattzufinden scheint.

E. Mylius (Pharm. Centr. **27**, 268. 459) schreibt den Grund, weshalb die aus Natriumbicarbonat und Schwefelsäure hergestellten Mineralwässer häufig Schwefelwasserstoff enthalten, einem Gehalte des benutzten Bicarbonats an Thiosulfat zu. Man prüft das Präparat mittelst Zink und Schwefelsäure auf diese Verunreinigung. — F. Raspe (Z. Mineralw. Fabr. **3**, 39) bespricht die Fehlerquellen, welche bei der Analyse der Bromwässer vorkommen können und giebt eine Methode zur Untersuchung der letzteren an.

7. Abflusswässer.

Ueber die in Deutschland zur Verhütung der Verunreinigung öffentlicher Wasserläufe geltenden Bestimmungen enthalten die Veröffent. des Kais. Gesundh.-Amtes (**10**, No. 43. 44. 45) eine Zusammenstellung. — Ergebnisse der amtlichen Verhandlungen über die Reinigung der Abflusswässer 1884/85 (Chem. C. Bl. **18**, 36. 46).

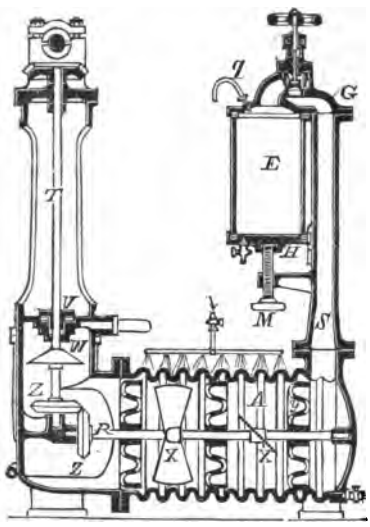
E. Salkowski (D. med. Z. **8**, 1) berichtet über seine Untersuchungen über die Oxydationsvorgänge im Wasser und die Beschaffenheit der Abwässer der Berliner Rieselfelder. Nach dem Verf. hängen die Oxydationsvorgänge im Wasser nur von den Bacterien derselben ab. Durch die Mineralisirung der organischen Substanzen werden diese hygienisch unbedenklich. — Nach A. Ganswindt (Pharm. Centr. **27**, 484) kann man in allen Fällen mit einer zuerst chemischen und darauf folgenden mechanischen Reinigung der Abwässer einen völlig genügenden Grad von Reinheit erzielen. Ein solches Wasser werde aber vor seiner Zuführung in öffentliche Flussläufe geprüft, ob es noch geeignet sei, den Fäulnisbacterien als Nährmedium zu dienen. — A. Frank (Tagebl. Naturf. V. Berlin 1886, 119) empfiehlt die mit Magnesia aufgeschlossene Thomasschlacke als wirksames Klärungs- und Fällungsmittel für Sielwässer, Spüljauche etc. — Nach H. Wagener und A. Müller in Berlin (E. P. 629, 1885) behandelt man die städtischen Abwässer in der Weise, dass sich daraus Ammoniak, Fette oder Fettsäuren, Dünger und Leucht- oder Heizgase gewinnen lassen. — F. Hille in Chiswick (E. P. 1279, 1884) reinigt die städtischen Abwässer nach dem Durchpassiren durch Siebe mittelst Lösungen von Chlormagnesium oder Chlorcalcium, oder Ferrichlorid oder Alaun, oder einer Mischung dieser Körper. In den Klärbassins fügt man dem Wasser noch Kalk oder Carbolsäure hinzu. Der Niederschlag wird zu

Dünger verarbeitet. — J. Hanson in Yorkshire (E. P. 9587, v. 30. Juni 1884) macht städtische Abwässer durch Zusatz von Sodarückständen geruchlos. — J. M. Munro in Salisburg, S. T. Johnson und C. C. Hutchinson in London (E. P. 7759 1885) wenden zur Reinigung von Abwässern Kalk und darauf die mit Schwefelsäure von 1·5 Vol. Gew. aufgeschlossene Schlacke vom basischen Stahlprocess an. — F. M. Lyte in London (Engl. P. 900, 1885) reinigt städtische Abwässer, indem er darin einen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd (durch Alluminiumsulfat oder -chlorid etc.) erzeugt; fügt man diesem noch Kohle oder Tang, Torf etc. hinzu, so eignet sich derselbe nach dem Trocknen und Verkohlen als Ersatz für Knochenkohle. — Liesenberg in Münsterberg (D. P. 37882) versetzt die Abwässer zunächst mit einem Hydrat oder Chlorid der alkalischen Erden und sodann mit Alkaliferrit bezw. Alkaliferritaluminat. Das sich bildende Eisenoxydhydrat reisst einen grossen Teil namentlich organischer Verbindungen mit nieder und verhindert die Bildung von Schwefelwasserstoff u. s. w.

8. Eisbereitung und Kälteerzeugung.

Carl Fraenkel (Z. Hyg. **1**, 302) fand alle Eisproben aus verschiedenen Berliner Eiswerken als mehr oder minder hochgradig mit Bacterienkeimen durchsetzt; ihr Gebrauch erscheint demnach hygienischerseits keineswegs so ganz unbedenklich. Ein aus destillirtem Wasser hergestelltes Eis war fast bacterienfrei. — Schelenz (Arch. Pharm. (3) **225**. 127) wies nach, dass die im Eis eingeschlossenen Luftblasen Methan enthalten. Das Eis war an einer Stelle der Eider entnommen, wo der ausgebaggerte Schlick abgelagert wird.

Fig. 200.



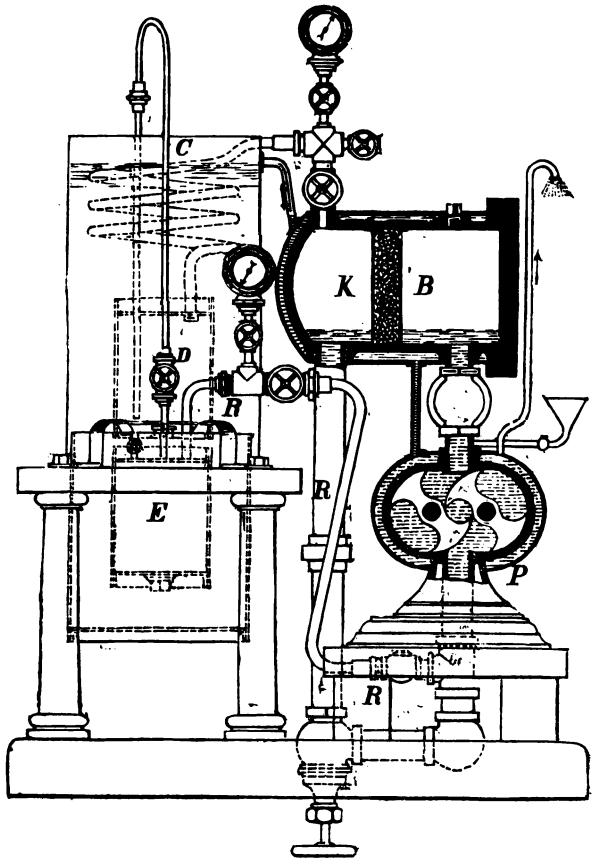
Eine Besprechung der Kältemaschine „System Raydt“ findet sich in der Z. Mineralw. Fabr. **3**, 173, desgleichen der Wirkung der Linde'schen Eismaschine (ebenda **3**, 113.)

Die Vacuum-Kälte-Maschine für Handbetrieb des internationalen Vacuum-Eismaschinen-Vereins in Berlin (D. P. 36055) hat folgende Construction. Der Eisbilder oder Wasserkühlapparat ***E*** der Maschine besteht aus einem Glascylinder, welcher zwischen dem festen oberen Teile ***G*** und einem unteren Deckel ***H*** mittelst Druckschraube ***M*** und Gummiringen eingepresst wird und durch Rohr ***q*** das Wasser zugeführt erhält. Den mit dem Eisbilder durch Rohr ***S*** verbundenen Absorptionsapparat (oder „Ab-

sorber*) *A* bildet ein liegender Cylinder mit gewellter Wandung, in welchem eine mit gewellten durchlochten Scheiben *y* und Rührflügeln *X* besetzte Rührwelle *B* rotirt. Der Antrieb derselben erfolgt von einer durch eine obere Stopfbüchse *V* eingeführten verticalen Welle *T* aus, welche ihre Bewegung durch innerhalb des Absorbers liegende Zahnräder *Z* auf die Rührwelle überträgt. Die Stopfbüchse wird vor aufspritzenden Säuretropfen durch einen Schirm *W* geschützt. Zur Luftverdünnung in dem Apparate dienen zwei hintereinander liegende Luftpumpen von abnehmender Grösse.

Oscar Vezin in Elizabeth, New-Jersey (D. P. 36334) hat eine Eismaschine construirt, welche sich von den bisher bekannten Maschinen mit Compression, in welchen eine Flüssigkeit durch Evacuiren (ohne Erhitzungskessel) zur Verdampfung und durch Comprimiren zur Condensation gebracht wird, besonders durch die Anwendung einer rotirenden Pumpe statt einer Kolbenpumpe und die vollständige Füllung der Pumpe mit Glycerin oder einer ähnlichen Flüssigkeit zur Herstellung eines Flüssigkeitsabschlusses unterscheidet. Die rotirende Pumpe *P* (Fig. 201) saugt aus dem Behälter *E*, welcher von dem in Eis zu verwandelnden Wasser umgeben ist, das Gas von einer Flüssigkeit oder Gaslösung durch Rohr *B* an und presst es durch das Glycerin hindurch in die Kammer *B*, wo es sich, und

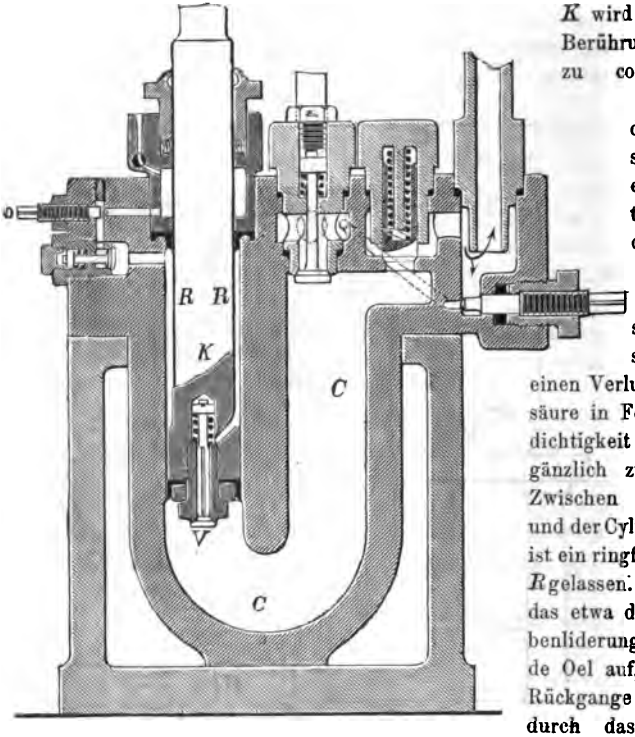
Fig. 201.



zwar schliesslich durch das Kiesfilter *K*, von der Flüssigkeit abscheidet. Hierauf wird das Gas in die Condensatorschlange *C* getrieben, wo es in Folge von Druck und Abkühlung sich wieder zu Flüssigkeit condensirt, und diese Flüssigkeit sammelt sich im Behälter *D* an, um von da aus in den Behälter *E* abgelassen zu werden. In Folge der Anwendung der rotirenden Pumpe werden die Ventile in Eismaschinen, welche nicht selten ausser Ordnung geraten und viel Reibung veranlassen, überflüssig, und durch den Flüssigkeitsabschluss wird dem Entweichen von Gas vorgebeugt.

Die Maschine zum Comprimiren von Kohlensäure und zur Kälteerzeugung mittelst derselben von Franz Winhausen (D. P. 37214; Fig. 202) besitzt eine Compressionspumpe, welche aus einem U-förmigen Cylinder *C* besteht. Der Kolben *K* wird vor directer Berührung mit der zu comprimirenden Kohlensäure durch eine Oelschicht und eine die untere Biegung des Cylinders ausfüllende Quecksilberschicht geschützt, um einen Verlust an Kohlensäure in Folge von Undichtigkeit des Kolbens gänzlich zu vermeiden. Zwischen dem Kolben und der Cylinderwandung ist ein ringförmiger Raum *R* gelassen. Dieser nimmt das etwa durch die Kolbenliderung entweichende Oel auf, um es beim Rückgange des Kolbens durch das in dessen Spitze liegende Rückschlag-Ventil *V* unter den Kolben zurückkehren zu lassen. An dem Condensator und Refrigerator sind die Rohrschlangen mit den Sammelröhren in der Weise verbunden, dass ihre mit Schlitzen versehenen Enden die Sammelröhren in zwei correspondirenden Oeffnungen durchdringen und mittelst Schraubmutter von aussen gedichtet werden.

Fig. 202.



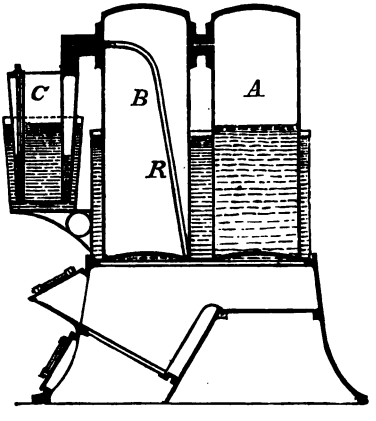
C. Hartung und L. Wepner in Nordhausen (D. P. 38477) haben eine

Compressionspumpe für hochgespannte flüchtige Gase construirt, bei welcher der Raum hinter dem Kolben mit einem Saug- und einem Druckventile versehen ist, mittelst welcher, wie durch eine Hilfspumpe, die infolge von Undichtigkeit des Kolbens entweichenden Gase wieder in die Saugleitung zurückgeführt werden. In den Kolben der Pumpe führt durch die Kolbenstange ein Kühlrohr, in seiner hinteren Verlängerung eine Hilfspumpe bildend, welche die Kühlflüssigkeit selbstthätig durch Kolben und Kolbenstange hindurchtreibt.

Fr. Schmidt in Nordhausen (D. P. 37127) legt die Druck- und Saugventile an der Carré'schen Ammoniak-Eismaschine ausserhalb statt innerhalb des Ammoniakkessels. Eine Rohrverbindung führt bis auf den Boden des Ammoniak-Verdunstungsgefässes im Eisbilder, durch welche das mit den Ammoniakdämpfen condensirte Wasser, welches sonst auf beschwerlichem Wege durch Umkehren des Eisbilders in den Ammoniakkessel zurückgegossen werden musste, nunmehr ohne weiteres durch Gasdruck in die Maschine selbst zurückgeführt wird.

Die Eismaschine von A. Schulze in Halle (D. P. 35826) functionirt für den Kleinbetrieb im Gegensatz zu der bekannten Carré'schen Eismaschine vollständig ohne Ventile oder Hähne im Innern und besitzt zwischen Ammoniakkessel *A* und Eiserzeuger *C* noch ein besonderes Absorptionsgefäss *B*, auf dessen Boden an der dem Ammoniakkessel zugewendeten Seite ein sich an den Eiserzeuger anschliessendes Rohr *R* mündet. Nach dem Uebertreiben des Ammoniaks in den Eiserzeuger legt man die Maschine auf die Seite, so dass die ammoniakarme Flüssigkeit in den Absorber sich ergiesst, und stellt die Maschine sodann wieder aufrecht, worauf die Verdampfung und Absorption des condensirten Ammoniakgases in bekannter Weise erfolgt.

Fig. 203.



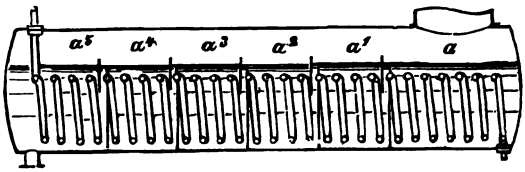
M. M. Rotten in Berlin hat eine Einrichtung zum Zurückführen des in die Stopfbüchse entweichenden Ammoniaks in die Leitung an Compressions-Pumpen für Kälteerzeugung angegeben (D. P. 35415).

Die in das Innere der Stopfbüchsen der Eismaschinen eindringenden Ammoniakdämpfe werden nach D. P. 36177 von Effertz in Chemnitz durch starke Abkühlung in einem Condensator oder durch Absorption mittelst Chlorcalcium, Kohle oder Oel condensirt und wieder in den Kreislauf der Maschine zurückgeführt, wodurch gleichzeitig eine Druckverminderung vor der Stopfbüchse und dadurch eine bessere Abdichtung erzielt wird. An

einem Niveauzeiger am Sammelgefässe des Condensators lässt sich die Dichtigkeit der Stopfbüchse controliren.

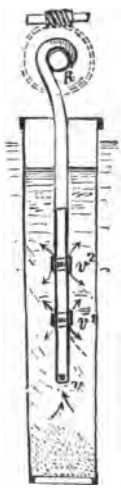
Der Ammoniakkessel der Kälteerzeugungsmaschine mit Absorption von Otto Koch und Rudolph Habermann in Berlin (D. P. 36549) ist durch zweiteilige Scheidewände in communicirende offene Kammern ($a_1 - a_5$) eingeteilt, und die diese Kammern continuirlich durchfliessende concentrirte Ammoniakflüssigkeit bewegt sich in entgegengesetzter Richtung zu dem Dampf in der Heizschlange oder zu den Feuergasen bei directer Heizung, so dass gleichzeitig eine systematische Ausnutzung der Heizform und eine systematische Abtreibung des Ammoniakgases erfolgt. In gleicher Weise bewegen sich in dem gleich construirten Absorptionsgefässe das zu absorbirende Ammoniakgas, das absorbirende verdünnte Ammoniak und das Kühlwasser im Gegenstrome.

Fig. 204.



Der Krystalleis-Apparat von O. F. Kropf in Strassburg (D. P. 35053) besteht aus einem gut isolirten Kasten, einem denselben durchziehenden Schlangenrohre, durch welchen eine stark abgekühlte Flüssigkeit geleitet oder in welchem direct die Kälteflüssigkeit zur Verdunstung gebracht wird, und aus flachen Gefrierzellen, welche zwischen die Windungen der Rohre eingeschoben sind, derart, dass das Wasser nicht durch directe Berührung, sondern wie in der Natur indirect durch die abgekühlte Luft zum Gefrieren gebracht wird.

Fig. 205.

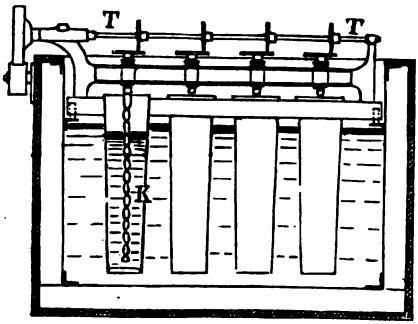


Peter Effertz in Chemnitz (D. P. 35044) stellt sogen. Krystalleis her, indem in die Gefrierzellen von einer gemeinsamen Leitung ausgehende Schläuche eintauchen, welche an ihrer tiefsten Stelle mit einem Saugventile v und in der Mitte mit mehreren durch umgelegte Gummiringe gebildeten Druckventilen v^1 v^2 versehen sind. Mittelst derselben wird das Wasser durch ein Pumpwerk bei jedem Kolbenspiel aus den tieferen Schichten der Gefrierzelle angesaugt und wieder in höhere Wasserschichten zurückgespritzt, wodurch die sich beim Gefrieren ausscheidenden Luftbläschen emporgetrieben werden. Bei voranschreitender Eisbildung kann man die Schläuche, damit sie nicht einfrieren, verkürzen, indem man sie auf ein drehbares Rohr B aufwickelt.

Adolf Walther in Chemnitz (D. P. 35047) hängt in jede Gefrierzelle eine verzinnte eiserne Kette K, welche in rasche Drehung versetzt wird und hierdurch eine energische Bewegung in dem gefrierenden Wasser hervorruft. Beim Ausfrieren der Zelle von unten her schiebt sich die Kette zusammen, wogegen ein fester Rührstab in

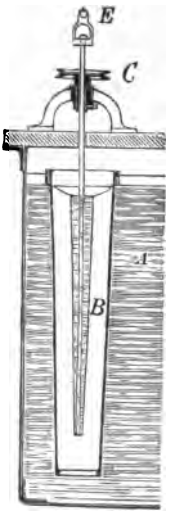
dem Eise einfrieren würde. Die Rotation der einzelnen Ketten erfolgt durch einen gemeinsamen Frictions- oder Schnurentrieb *T*, welcher auf dem Rahmen für je eine Zellenreihe angebracht ist, und durch einen endlosen Riemen, welcher die einzelnen Triebe seitlich verbindet.

Fig. 206.



Gust. Hose in Elberfeld (D. P. 35948) construirte ein Quirlwerk zur Entluftung des Gefrierwassers. In die Gefrierzelle *A* ist der aus einem dünnen quadratischen Stäbchen *B* bestehende Quirl so eingehängt, dass er sich, während er mit dem Schnurrädchen *C* rotirt, in einer quadratischen Oeffnung in demselben emporschieben kann. An dem oberen Ende des Quirls befindet sich ein Bügel *E*, in welchem sich das Stäbchen dreht, und an diesem zur Entlastung des Quirls ein über eine Rolle geführtes Gegengewicht. Beim Ausfrieren der Gefrierzelle wird der Rührstab durch das am Grunde am schnellsten anwachsende Eis emporgehoben, und so vor dem Einfrieren geschützt. Nach D. P. 36846 wird das Rührstäbchen des Quirlwerkes an den Gefrierzellen hohl hergestellt, um ihm einen höheren hydrostatischen Auftrieb zu geben und andererseits zu ermöglichen, dass es durch einen glühenden Draht, Dampf oder heisses Wasser erwärmt und abgethaut werden kann, falls es doch im Eisblocke der Zelle einfrieren sollte.

Fig. 207.



Emile Fontenille (D. P. 36884) umgiebt den schwach konisch verjüngten Cylinder, in welchem der Eisblock erzeugt wird, mit einem Mantelgefässe. Innerhalb desselben wird der Gefriercylinder durch Salzlösung abgekühlt, welche von einer Verteilungsschale aus über die Wände des Cylinders herabrieselt und in Folge des im Mantelgefässe unterhaltenen Vacuums unter lebhafter Verdunstung stark abkühlt.

Armand Müller in New-York (D. P. 35437). Zerstäubungs-Refrigerator für Eismaschinen. In einem von schlechten Wärmeleitern umhüllten Gefässe wird die flüchtige Flüssigkeit, durch deren Verdunstung Kälte erzeugt werden soll (Aether, Schwefelkohlenstoff, Wasser oder dergl.) vermittelst eines Zerstäubers unter Anwendung von Luft oder der Dämpfe der betreffenden Flüssigkeiten und einer kräftigen Druckpumpe auf ein Schlangenrohr gespritzt, in welchem die Salz- oder Glycerinlösung circulirt. Die entstandenen Dämpfe werden wie bei den bestehenden Maschinen stets sofort durch Auspumpen wieder entfernt, condensirt und als Flüssigkeit in den Refrigerator zurückgebracht.

Fontenille in Paris hat im (D. P. 35966) einen horizontalen Vacuum-Röhrenkessel zur Erzeugung von Kälte und Uebertragung derselben an eine Circulations-Kühlflüssigkeit angegeben.

Eduard Fixary in Paris sind Schmiervorrichtungen für Eismaschinen patentirt worden (D. P. 34943 und 36881). B. Proskauer.

XXXIV. Nahrungsmittel.

1. Milch.

A. Dogiel (Z. phys. Chem. **9**, 591) bespricht die Eiweisskörper der Frauen- und Kuhmilch. — Ueber das gleiche Thema hat Biedert (Tagebl. d. Naturf. Vers. Berlin 1886, 279) berichtet.[1])

Schmoeger (Ber. über die Thät. d. Milchwirtsch. Inst. Proskau 1885/86) hat vergleichende Untersuchungen der Milch verschiedener Kuhrassen ausgeführt. — Ueber die Veränderungen, welche normale Kuhmilch beim Gefrieren erleidet, berichtet O. Hensold (Milchz. **15**, 654). Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Frische Milch			Aufgethautes Milcheis		
Versuch	Spec. Gew.	Trock. Subst.	Fett.	Spec. Gew.	Trock. Subst.	Fett.
I. . . .	1·0318	11·37	2·89	1·0279	9·68	2·37
II. . . .	1·0302	11·17	2·29	1·0234	6·43	0·54
III. . . .	1·0318	11·47	3·08	1·02018	11·62	5·39
IVa . . .	1·0302	11·44	3·03	1·0296	10·43	2·51
IVb . . .				1·0171	9·87	5·18

	Nicht gefrorene Milch		
	Spec. Gew.	Trock. Subst.	Fett
I. . . .	1·0337	12·72	3·39
II. . . .	1·0338	11·37	2·41.

Bei I wurde Milch bei einer Temperatur von — 20° schnell zum Gefrieren gebracht, bei II fand das Gefrieren derselben Milch langsam und teilweise statt, bei III wurde Milch bei — 2° über Nacht stehen gelassen, so dass ebenfalls ein Teil davon gefroren war, bei IV wurde Milch bei — 7° aufgestellt, das am Boden befindliche Eis (a) und dasjenige von den Wandungen (b) wurde getrennt untersucht. — Vieth (Milchz. **16**, 106) hat beim Ausfrieren der Milch die folgenden Ergebnisse erhalten.

	I. Probe		II. Probe	
	nicht gefr. Tl.	gefr. Tl.	nicht gefr. Tl.	gefr. Tl.
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser	87·10	91·83	87·21	92·46
Fett	3·87	2·56	3·57	2·46
Protein	3·21	2·28	3·50	1·96
Zucker	5·08	2·89	4·98	2·72
Asche	0·74	0·44	0·74	0·40
Spec. Gew.	1·0330	1·0190	1·0330	1·0330
Menge des Eises .	—	2	—	2¼

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 350.

Untersuchungen von Kaiser und Schmieder (Milchz. 16, 197), deren Ergebnisse in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind, lehren, dass gefrorene Milch immer nur in den Handel gebracht werden sollte, nachdem das Milcheis vollständig aufgeschmolzen worden und dann wieder gründlich mit dem nicht gefrorenen Teil gemischt worden ist.

Reaction.	I.			II.				
		zur Hälfte gefr.			a. zur Hälfte gefr.		b. ganz gefroren	
	Ursprgl. Milch	flüss. Teil	Eis	Ursprgl. Milch.	flüss. Teil	Eis	flüss. Teil	Eis
	sauer	stark s.	schwach sauer	sauer	stark s.	schwach sauer	stark s.	schwach sauer
Säuregrad[1]) . .	2	3	1	0·5	2.5	1·0	3·0	0·5
Spec. Gew. . .	1·029	1·040	1·015	1·032	1·048	1·016	1·061	1·006
Wasser	84·93	84·55	84·69	89.24	86·40	92·07	81·48	95·72
Fett	7·40	4·11	10·10	2·40	1·68	3·06	2·63	2·02
Käsestoff . . .	3·18	4·42	2·57	3·44	4·72	1·92	5.27	1·24
Milchzucker . .	3.90	5·95	2·14	4.26	6·15	2·52	9.32	0·85
Salze	0·59	0·97	0.50	0·66	4·04	0·43	1·30	0·17

Ziegenmilch enthielt nach dem Bericht des 2d Ann. Rep. New-York Dairy Comm. Albany 1886, 145, 91 Analysen zufolge:

	Wasser	Fett	Casein	Albumin	Milchzucker	Asche	Fett in der Trockenmasse
Max.	82·02	2·09	2·16	0.14	3·10	0·35	16·55
Min.	90·52	6.68	5·33	1·80	6·19	1·40	52·80
Mittel	87·33	3·94	3·01	0·51	4·39	0·82	30·59

In dem Bericht ist auch eine Zusammenstellung von Schaf-, Kuh- und Eselsmilch gegeben.

Nach Fleischmann (Jahresber. d. Vers. Stat. Raden 1885/86 hatte die Milch von Merinoschafen ein spec. Gew. von 1·0369 und enthielt

72·509 Proc. Wasser	4·732 Proc. Milchzucker.
12·870 „ Fett	1·078 Proc. Asche.
8·904 „ Proteinstoffe.	

Derselbe (ebenda 63) untersuchte Büffelmilch und Rahm von solcher (aus Rumänien)

die Milch 1·0339 spec. Gew.		der Rahm enthielt	
81·75	Proc. Wasser	37·003	Proc.
8·23	„ Fett	56·792	„
4·29	„ Käsestoff		
0·615	„ sonstige Proteinstoffe	5·744	„
4·478	„ Milchzucker		
0·764	„ Asche	0 461	„

Das Fett der Milch von Meerschweinchen giebt nach Alfred H. Allen (Analyst 1886, 190) beim Verseifen und Destilliren der mit Säure wieder zersetzten Seife Valeriansäure; das Destillat von 2·5 g des Milchfettes ergab 4·57 Proc. dieser Säure.

[1]) Normalkali für 100 cbcm Milch. Bei I. war die Milch mit Sahne versetzt.

Henry Lajoux (J. Pharm. Chim. **14**, 216) führt zur Unterstützung seines Vorschlages, die Milchcontrole auf die Feststellung des Gehaltes der Milch an Eiweissstoffen zu beschränken, eine Reihe von Analysen verschiedener Milchsorten französischer Herkunft an.

Das Regierbl. f. d. Königr. Württemberg (1886, No. 53) publicirt eine Verordnung über den Verkehr mit Milch. — Das Berliner Polizei Präsidium bestimmte, dass Vollmilch, d. h. solche Milch, die auf keine Weise nach dem Melken entrahmt worden ist, einen Fettgehalt von mindestens 2·7 Proc. und ein spec. Gew. von 1·028 = 14° des polizeilichen Milchprobers bei 15° C. haben müsse; Halbmilch (durch Mischen von voller mit entsahnter Milch oder durch teilweises Entrahmen erhalten) muss mindestens 1·5 Proc. Fett enthalten und bei 15° ein spec. Gew. von 1·030 = 15° des polizeilichen Milchprobers haben; für Magermilch (d. h. solche, welche durch maschinelle Kraft entfettet ist) wird mindestens 0·15 Proc. Fett und ein spec. Gew. von 1·032 = 16° des polizeilichen Milchprobers verlangt. Der übrige Teil der Verordnung erstreckt sich auf kranke Milch und Milch von kranken Tieren, auf die Aufbewahrungsgefässe und den Zusatz von Conservirungsmittel.

Um Milch, welche sich bei der Untersuchung als verfälscht erwiesen hat, auf unbegrenzt lange Zeit für gerichtliche Zwecke aufzubewahren, empfiehlt Alfr. H. Allen (Analyst 1886, 203) sie mit dem doppelten Gewicht Methylalkohol zu versetzen.

A. Klinger (Rep. an. Ch. **6**, 545) veröffentlicht als Beitrag zur polizeichemischen Milchcontrole, Analysen von Stallprobemilch aus der Umgegend von Stuttgart. Die von Quesneville[1]) gegebenen Vorschriften führen nicht immer zu genauen Resultaten. — Fr. Goppelsroeder (C. Bl. allg. Ges. **5**, 278) teilt die Resultate von Untersuchungen mit, welche innerhalb der letzten beiden Jahre mit Kuhmilch grösserer Stallungen in der Nähe von Mülhausen angestellt wurden. Verf. giebt eine Anleitung zur praktischen Prüfung der Milch, welche sich auf die Feststellung des Geruches, Geschmackes, der Reaction, des Zusatzes von Soda und auf die Ermittelung des specifischen Gewichtes vor und nach der Entrahmung bezieht.

Ueber die Grenzwerte des specifischen Gewichtes der Milch teilt Labler (Z. Nahrgsm. Unters. u. Hyg. 1887, 23) seine Erfahrungen mit.

Zur Prüfung der von Fleischmann aufgestellten Formel zur Berechnung des Trockenrückstandes der Milch[2]), welche später in den Ausdruck $t = 1{\cdot}2\,f + 2\,665\,\frac{100\,s - 100}{s}$ und $s = \frac{1000}{1000 - 3{\cdot}75\,(t - 1{\cdot}2\,f)}$ und für das spec. Gew. der Trockensubstanz $m = \frac{s.\,t}{1000 - 3{\cdot}75\,(t - 1{\cdot}2\,f)}$ abgeändert wurde, sind in Raden (Jahresb. der Milchvers. Anst. Raden 1885/86, 19) Versuche angestellt worden; es ergab sich, dass Unterschiede von mehr als ± 0·150 Proc. zwischen der berechneten und

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, S. 348. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 407.

gefundenen Trockenmasse der Milch nicht in der Formel liegen, sondern durch Ungenauigkeiten bei der Analyse veranlasst werden. — J. K. Brown (Second. Ann. Rep. of the New-York State Dairy Commission, Albany 1886, 57) hat folgende Formel zur Berechnung der Trockenmasse aus dem spec. Gewicht und dem Fett der Milch aufgestellt: $T - F = \frac{Sm - (Sw - F\ 0{\cdot}001)}{0{\cdot}00375}$, wo T = Trockenmasse, F = Fettgehalt, Sm = Spec. Gewicht der Milch, Sw = Spec. Gew. des Wassers (= 1·000 bei 60° F). Als Grundlage für die Fettbestimmung wurde das Feser'sche Lactoskop (!) verwandt. — Besana (Annuario della R. Statione Sperim. di Caseificio Lodi 1886, 31) hat die von verschiedenen Autoren aufgestellten Formeln zur Berechnung der Trockensubstanz aus dem spec. Gewichte und dem Fettgehalte der Milch geprüft.

Giuseppe Sartori (Ann. di Chim. 1886, 158) hat die Resultate, welche die verschiedenen Fettbestimmungsmethoden ergeben, unter einander verglichen. Bei 24 Milchproben wurden folgende Abweichungen erhalten:

	Gewichts-analytisch	Lactobutyrometer nach				Soxhlets aräom. Ver-fahren	Rahm-messer
		Marchand	Schmidt u. Tollens	Schmöger	Adams		
Max.	3·84 Proc.	+ 0·4	+ 0·36	+ 0·12	+ 0·22	+ 0·17	3·63
Min.	3·28	— 0·18	— 0·99	— 0·63	— 0·31	— 0·13	2·13
Mittel	3·557	+ 0·11	— 0·52	— 0·24	+ 0·03	+ 0·02	2·72

Die Soxhlet'sche Methode eignet sich am besten für rasche und zugleich genaue Bestimmungen, die Adam'sche für städtische Controlbureaux, das Marchand'sche Laktobutyrometer für Käsereien, und das Kremometer ist unbrauchbar. — Vieth (Landw. Vers. Stat. **33**, 205) fand, dass die Methode der Fettbestimmung nach Adams[1]) dadurch beeinflusst werde, dass aus dem Filtrirpapier durch Aether gewisse Stoffe mit extrahirt werden. — F. Bärtling (Rep. an. Ch. **6**, 411) empfiehlt das Adam'sche Verfahren für die Milchuntersuchung.

Um das bei seiner aräometrischen Fettbestimmungsmethode lästige Aufsaugen des Aethers mittelst einer Pipette zu vermeiden, hat F. Soxhlet (Rep. an. Ch. **6**, 637) eine Aetherpipette construirt. — Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der aräometrischen Fettbestimmung nach Soxhlet und der gewichtsanalytischen Methode überschritt bei zahlreichen von Dircks (Milchz. **16**, 85) angestellten Proben 0·1 Proc. nur in zwei Fällen; nur die Milch einzelner hochgradig altmelkender Kühe mit 4·5—6 Proc. Fett und 4—5 Proc. Proteinstoffen liess die Aetherfettlösung schwer abscheiden. — Fleischmann (Radener Jahresber. üb. Milchw. 1885/86, 34) wies nach, dass ein Zusatz von Kochsalz zu einer nach Soxhlet's aräometrischem Verfahren zu untersuchenden Milch das Resultat beeinflussen kann.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 849.

i. l.) verfälscht. — Adam (J. Pharm. Chim. **18**, 101) hat ein auf Kühlung sich stützendes Verfahren angegeben, um Milch während eines Tages frisch und in unverändertem Mischungsverhältnisse erhalten zu können.

Conserviren; Milchpräparate. W. Hesse (D. med. Wochenschr. **12**, 223) beschreibt Apparate zur Sterilisirung der Milch für den Hausgebrauch durch strömenden Wasserdampf. — F. Soxhlet (Münch. med. W. 1886, No. 15 und 16; Rep. an. Ch. **6**, 512) giebt einen Apparat an, um Milch zur Säuglingsernährung zu sterilisiren. — J. Forster (Münch. med. W. 1886, No. 35) untersuchte den Einfluss des Pasteurisirens auf Bacterien, unter Berücksichtigung der Milchconservirung.

H. W. Wiley (Am. Ch. J. **8**, 200) erhielt bei der Analyse von 8 Proben Kumys im Mittel

0·83	Gew.-Proc.	(Schwankungen	von	0·67— 0·91	Proc.) Kohlensäure,
0·47	„ „	(„	„	0·43— 0·51	„) Säure (als Milchsäure berechnet),
0·76	„ „	(„	„	0·69— 0·87	„) Alkohol,
0·44	„ „	(„	„	0·412- 0·483	„) Stickstoff, bezw.
2·56	„ „	(„	„	2·58— 3·02	„) Eiweissstoffe,
2·08	„ „	(„	„	1·67— 2·44	„) Fett,
89·32	„ „	(„	„	88·81—89·97	„) Wasser,
4·38	„ „	(„	„	4·31— 4·48	„) Milchzucker.

Analysen von Kumys- und Kefirproben, welche im Laboratorium der Ailsbury Dairy Comp. in London (Milchz. **16**, 121) ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

	Alter Tage	Wasser	Alkohol	Fett	Casein	Albumin	Laktoprotein und Peptone	Milchsäure	Zucker	Asche lös-lich	Asche un-lös-lich
Voller Kumys	1	88·90	0·15	1·35	2·01	0·30	0·34	0·34	6·03	0·17	0·41
	8	90·35	0·94	1·36	1·96	0·23	0·53	0·96	3·10	0·23	0·34
	22	90·57	1·04	1·38	1·88	0·20	0·77	1·40	2·18	0·23	0·35
Mittlerer Kumys	1	87·55	0·29	1·54	1·46	0·43	0·48	0·68	6·80	0·28	0·49
	8	88·39	0·97	1·56	1·40	0·25	0·76	1·20	4·70	0·32	0·45
	22	88·62	1·05	1·58	1·30	0·14	0·97	1·67	3·90	0·33	0·44
Molkenkumys	1	89·74	0·30	0·11	0·15	0·39	0·44	0·60	7·48	0·37	0·42
	8	90·63	1·03	0·13	0·14	0·36	0·49	0·91	5·52	0·37	0·42
	22	91·07	1·38	0·15	0·11	0·32	0·58	1·21	4·34	0·37	0·42
Kumys für Diabetiker	1	92·24	0·28	0·51	2·19	0·30	0·36	0·75	2·78	0·22	0·37
	8	92·38	0·35	0·52	2·13	0·25	0·48	0·86	2·42	0·24	0·37
	22	92·55	0·57	0·51	2·05	0·18	0·65	1·22	1·64	0·26	0·37
Russischer Kumys	1	91·87	0·22	0·34	2·32	0·08	0·32	0·06	3·95	0·46	0·38
	8	92·26	0·45	0·33	2·17	0·07	0·48	0·31	3·08	0·49	0·36
	22	92·52	0·57	0·33	2·03	0·07	0·63	0·56	2·45	0·49	0·35
Kefir	(?)	90·09	0·64	1·82	2·90	0·07	0·45	1·44	1·87	0·31	0·41

Ueber die Herstellung von Kefir hat Meissl (Wien. Landw. Wbl. **36**, 63) Vorschriften gegeben. — Rudeck (D. med. Z. 1886, No. 70, 775) bespricht das Kefirferment, seine Verunreinigungen und Verfälschungen, sowie die Darstellung des Kefirs.

Ersatzmittel für Milch. Die „Lactina", ein Ersatzmittel für Milch, besteht nach Analysen der agricult.-chem. Versuchsstation in Danzig (Westpr.

Fettbestimmungsmethode nach Cronander (s. o.) für unsicher, hat dagegen mit dem Laktokrit sehr gute Resultate erhalten. — Fjord (Oesterr. Landw. W. **12**, 384) hat einen Milchcontrolapparat zu Burmeister und Wain's Milchschleuder beschrieben. (Vgl. auch Landw. Z. **35**, 129.)

Der „Victoria-Milchprüfer" von N. Gerber (Milch. Ind. 1887, 63; Rep. an. Chem. **7**, 225) ist ebenfalls nach dem Centrifugensystem gebaut und ursprünglich zur Ermittelung der Rahmmenge bestimmt; Versuche, die nach der Säurebehandlung (Princip de Laval's) vorgenommen wurden, bewährten sich auch hierbei.

G. A. Ziegler (Pharm. Centr. **28**, 162) erklärt nur die Verwendung von Glaspulver oder grobkörnigem Sande für die gewichtsanalytische Bestimmung des Fettes in der Milch für zulässig; gebrannter Gyps ist zu verwerfen.

Um die Brauchbarkeit bezw. den gesunden Zustand der Milch festzustellen, hat Walter (Milch. Z. **15**, 239, 258) eine Methode, welche auf dem Verhalten der Milch bei ihrer Gärung basirt, ausgearbeitet. Ueber diese „Milchgärprobe" sind verschiedene Beurteilungen und Verbesserungen von Dietzsch (Schweiz. Milchz. 1886, No. 28) Andres (Milch. Ind. 1887, 1) u. A. publicirt worden.

V. Dircks (Milchz. **16**, 85) hat in der Milch die Proteinstoffe nach den Methoden von Kjeldahl, Storch, Ritthausen und nach einem modificirten Ritthausen'schen Verfahren untersucht; das erstere Verfahren gab die höchsten Zahlen.

H. Weiske (Landw. Vers. Stat. **33**, 305) empfiehlt auf Grund von vergleichenden Prüfungen die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung; es ist bei Anwendung von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid gleichgültig, ob man noch mit Kaliumpermanganat oxydirt. — J. Horbaczewski (Wien. Med. Jahrb. 1886, 117) empfiehlt die volumetrische Stickstoffbestimmung nach der von Ludwig und ihm selbst gegebenen Modification.

F. Soxhlet und Th. Henkel (Rep. an. Ch. **7**, 61) haben einen Titrirapparat für die Bestimmung des Säuregehaltes der Milch angegeben. Milch, welche beim Kochen gerinnt, zeigt gewöhnlich 5·5 bis 6·5 Säuregrade, kurz vor der freiwilligen Gerinnung 15 bis 16° Säure. (1° Säure = 1 cbcm $^1/_4$ N. Natronlauge für 50 cbcm Milch.)

Jos. Herz (Rep. an. Ch. **6**, 360) will durch die Reaction auf Salpetersäure mittelst Diphenylamins einen Wasserzusatz zur Milch nachweisen. Auch J. Szilasi (Rep. an. Ch. **6**, 436) bespricht diese Probe. — Schrodt (Jahresb. d. milchw. Versuchsst. z. Kiel 1884/85, 8) hat Kühe mit Kalisalpeter enthaltendem Futter längere Zeit gefüttert und gefunden, dass von dem Salze nichts in die Milch der Versuchskühe überging. Es ist daher die Gegenwart der Salpetersäure und der salpetrigen Säure in der Milch ein Zeichen, dass dieselbe mit schlechtem (salpetersäurehaltigem) Brunnenwasser verfälscht wurde.

H. Thoms (Pharm. Z. **32**, 59) fand eine Milch mit Ultramarin (82·3 mg

i. l.) verfälscht. — Adam (J. Pharm. Chim. **13**, 101) hat ein auf Kühlung sich stützendes Verfahren angegeben, um Milch während eines Tages frisch und in unverändertem Mischungsverhältnisse erhalten zu können.

Conserviren; Milchpräparate. W. Hesse (D. med. Wochenschr. **12**, 223) beschreibt Apparate zur Sterilisirung der Milch für den Hausgebrauch durch strömenden Wasserdampf. — F. Soxhlet (Münch. med. W. 1886, No. 15 und 16; Rep. an. Ch. **6**, 512) giebt einen Apparat an, um Milch zur Säuglingsernährung zu sterilisiren. — J. Forster (Münch. med. W. 1886, No. 35) untersuchte den Einfluss des Pasteurisirens auf Bacterien, unter Berücksichtigung der Milchconservirung.

H. W. Wiley (Am. Ch. J. **8**, 200) erhielt bei der Analyse von 8 Proben Kumys im Mittel

0·83	Gew.-Proc.	(Schwankungen	von	0·67— 0·91	Proc.) Kohlensäure,
0·47	„ „	(„	„	0·43— 0·51	„) Säure (als Milchsäure berechnet),
0·76	„ „	(„	„	0·69— 0·87	„) Alkohol,
0·44	„ „	(„	„	0·412- 0·483	„) Stickstoff, bezw.
2·56	„ „	(„	„	2·58— 3·02	„) Eiweissstoffe,
2·08	„ „	(„	„	1·67— 2·44	„) Fett,
89·32	„ „	(„	„	88·81—89·97	„) Wasser,
4·38	„ „	(„	„	4·31— 4·48	„) Milchzucker.

Analysen von Kumys- und Kefirproben, welche im Laboratorium der Ailsbury Dairy Comp. in London (Milchz. **16**, 121) ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

	Alter Tage	Wasser	Alkohol	Fett	Casein	Albumin	Laktoprotein und Peptone	Milchsäure	Zucker	Asche lösl.	Asche unlösl.
Voller Kumys	1	88·90	0·15	1·35	2·01	0·30	0·34	0·34	6·03	0·17	0·41
	8	90·35	0·94	1·36	1·96	0·23	0·53	0·96	3·10	0·23	0·34
	22	90·57	1·04	1·38	1·88	0·20	0·77	1·40	2·18	0·23	0.35
Mittlerer Kumys	1	87·55	0·29	1·54	1·46	0·43	0·48	0·68	6·80	0·28	0·49
	8	88·39	0·97	1·56	1·40	0·25	0·76	1·20	4·70	0·32	0·45
	22	88·62	1·05	1·58	1·30	0·14	0·97	1·67	3·90	0·33	0·44
Molkenkumys	1	89·74	0·30	0·11	0·15	0·39	0·44	0·60	7·48	0·37	0·42
	8	90·63	1·03	0·13	0·14	0·36	0·49	0·91	5·52	0·37	0·42
	22	91·07	1.38	0·15	0·11	0·32	0·58	1·21	4·34	0·37	0·42
Kumys für Diabetiker	1	92·24	0·28	0·51	2·19	0·30	0·36	0·75	2·78	0 22	0·37
	8	92·38	0·35	0·52	2·13	0·25	0·48	0·86	2·42	0·24	0·37
	22	92·55	0·57	0·51	2·05	0·18	0·65	1·22	1·64	0 26	0·37
Russischer Kumys	1	91·87	0·22	0·34	2·32	0·08	0·32	0·06	3·95	0·46	0·38
	8	92·26	0·45	0·33	2·17	0 07	0·48	0·31	3·08	0·49	0.36
	22	92·52	0·57	0·33	2·03	0·07	0·63	0·56	2·45	0·49	0·35
Kefir	(?)	90·09	0·64	1·82	2·90	0·07	0·45	1·44	1·87	0·31	0·41

Ueber die Herstellung von Kefir hat Meissl (Wien. Landw. Wbl. **36**, 63) Vorschriften gegeben. — Rudeck (D. med. Z. 1886, No. 70, 775) bespricht das Kefirferment, seine Verunreinigungen und Verfälschungen, sowie die Darstellung des Kefirs.

Ersatzmittel für Milch. Die „Lactina", ein Ersatzmittel für Milch, besteht nach Analysen der agricult.-chem. Versuchsstation in Danzig (Westpr.

Landw. Mitt. **9**, 100) aus: 9·30 Proc. Wasser, 2·30 Asche, 3·02 Fett, 15·31 Protein, 1·55 Rohfaser und 68.52 Kohlehydrate. Die „Schweizerische Lactina" besteht nach F. Benecke (Milchz. **16**, 420) aus Erbsen-, Mais-, Reisfutter- und Leinkuchenmehl. — Das unter dem Namen „Milsaline" in den Handel gebrachte Milchersatzmittel hat Koenig (Milchz. **15**, 351) untersucht.

Fr. Raspe (Arch. Hyg. **5**, 128) giebt in seiner Arbeit „Frauenmilch und künstliche Ernährung der Säuglinge" Vorschriften zur Herstellung solcher Surrogate der Muttermilch, welche letzterer durch alle Perioden der Ernährung möglichst ähnlich seien. Die Ersetzung des Milchzuckers durch gewöhnlichen Zucker wird verworfen.

Rahm und Kunstrahm. Devonshire-Rahm enthielt nach den im Laboratorium der Ailesbury Dairy Comp. in London ausgeführten 19 Analysen.

Wasser im Minim.	32·59 Proc.	Max. 42·13 Proc.	Mittel 36·11 Proc.
Fett	50·36 „	„ 61·43 „	„ 57·36 „
Protein u. Zucker	4·61 „	„ 8·93 „	„ 6·01 „
Asche	0·42 „	„ 0·77 „	„ 0·52 „

Weitere Analysen von Rahm s. Vierteljahrschr. f. Nahrungsmittel **1**, 23 und **2**, 31.

Nach W. Wüstenberg in Burow, Vorpommern (D. P. 37100), wird der durch Ausschleudern gewonnene Rahm durch Anwendung eines Vacuums von der Luft befreit, welche infolge des Ausschleuderns in denselben hineingelangt ist. Dadurch soll die aus solchem Rahm bereitete Butter dichter und haltbarer werden.

Holm (Milchz. **15**, 49) macht Mitteilungen über Burmeister und Wain's Centrifugen als EmulsionsApparate. Man stellt unter Zuhilfenahme irgend eines Fettes eine Milch mit höherem Fettgehalte (Kunstrahm) her und mischt diese dann mit so viel Magermilch, als zur Erzielung eines der Naturmilch annähernd gleichen Fettgehaltes notwendig ist. — Fleischmann (Ber. Milchw. Inst. Raden 1885/86, 23) erhielt mit der Milchschleuder von Burmeister und Wain als Anfettungsapparat einen Kunstrahm, welcher mit Magermilch gemischt ein Gemenge vom spec. Gew. 1·0318 und mit einem Fettgehalte von 2 73 Proc. ergab. Das Gemenge verhielt sich wie natürlicher aus Vollmilch hergestellter Rahm und eignete sich zur Käsebereitung. — Der Emulsionsapparat von de Laval in Stockholm (D. P. 34781) hat folgende Construction, Fig. 209. Die zu mischenden Stoffe — Oel oder Fett aus dem Behälter *o* und Mischungsflüssigkeit aus Behälter *n* — werden vermittelst der Pumpe *a* durch den Spalt des federnden Ventils *p* hindurch durch Rohr *s* nach dem Behälter *t* gedrückt. Beim Hindurchgehen durch den Spalt des federnden Ventiles *p*, welches durch die regulirbare Feder *q* nach oben gedrückt wird, wird Fett bezw. Oel und Mischungsflüssigkeit emulgirt. Anstatt die zu emulgirende und die Mischungsflüssigkeit gleichzeitig durch einen Ventilspalt hindurchzudrücken, kann die erstere auch durch einen feinen Spalt in die letztere hineingepresst werden.

Der Emulsionsapparat von Johannson in Stockholm (D. P. **36647**) besitzt ein einheitliches oder ein aus zwei Schalen *B* und *E* zusammengesetztes Gefäss, welches in der grössten Weite mit einem Schlitz versehen ist. Dasselbe sitzt auf der Achse *A*, welche in schnelle Rotation versetzt wird. Die zu emulgirenden Flüssigkeiten werden in die oben hohle Welle *A* bei *H* eingeführt und in Folge der Centrifugalkraft durch die Canäle *I* hindurch in den Schalenraum geschleudert und hier von den Flügeln *K* durcheinander gemischt, bis sie dieselbe Rotationsgeschwindigkeit erlangen wie das Gefäss. Alsdann gleitet die flüssige Mischung auf der schrägen Wand der Schale *B* in die Höhe, bis sie durch den Schlitz zwischen *B* und *E* hinausgepresst und dadurch noch weiter emulgirt wird. Der ringförmige Mantel *M* fängt die Emulsion auf. Besteht das Schleudergefäss aus zwei Hälften (*B* und *E*), so kann durch Verschieben derselben die Weite regulirt werden.

Fig. 209.

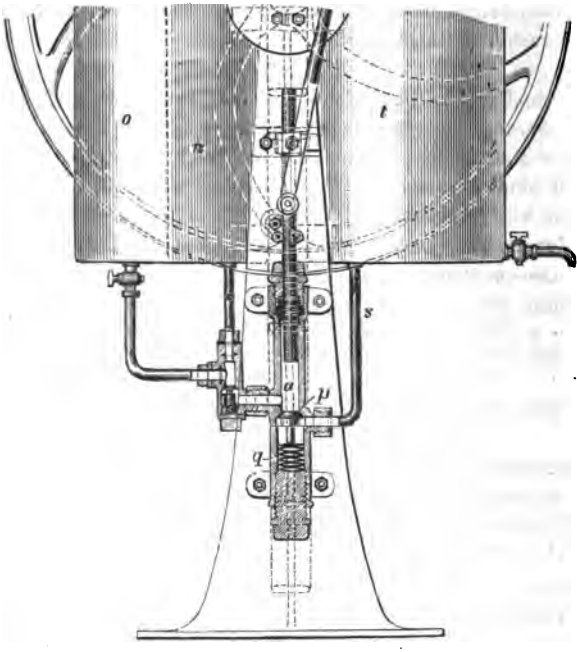
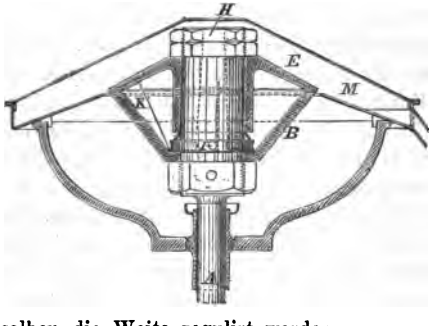


Fig. 210.



2. Butter und Käse.

Duclaux (C. r. **102**, 1022, 1077) fand in 8 verschiedenen reinen Buttersorten (aus der Normandie): 10·72—14 Proc. Wasser, 85·31—88·30 Proc. Fett, 0·11—0·30 Proc. Milchzucker und 0·45—1·56 Proc. Casein und Salze.

Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, nach der vom Verf. früher angegebenen Methode bestimmt (An. d'École 1865), betrug in Procenten an Capronsäure 2·0—2·26 Proc., Buttersäure 3·38—3·65 und das Verhältnis beider Säuren in Aequivalenten stellt sich auf etwa 2 heraus. Vielleicht übt die Jahreszeit, Rasse und Fütterung auch auf die Zusammensetzung der Butter einen Einfluss aus. Das Fett einer der untersuchten Butterproben enthielt die Glyceride der Stearin- (Margarin-, Oel-) säure resp. der Buttersäure, Capron-Capryl- (und Caprin-)säure zu 93, resp. 4·4, resp. 2·5, resp. 0·1 Proc.

Das Ranzigwerden der Butter besteht nach Duclaux in dem Zerfall der Glyceride, wird nicht durch Mikroben bewirkt, durch Wasser begünstigt, durch Säuregehalt mehr als durch Alkalinität beschleunigt, durch Kochsalz und Borax aber verzögert. Am leichtesten zersetzt sich das Butyrin, dann das Caproin, hierauf folgen die höheren Glyceride. Mikroben, Luft und Licht beschleunigen das Ranzigwerden. Nach Chevreul enthält frische Butter auch schon etwas freie Buttersäure, die bei 0·005—0·019 pro 1 kg Butter nicht erkennbar ist und auf Geschmack und Geruch vorteilhaft wirken kann. Bei 0·02—0·039 macht sie sich aber unangenehm bemerkbar. In alter Butter kommt mitunter 1·0—1·5 g Buttersäure pro kg vor.

P. Vieth (Milchz. **16**, 145) untersuchte im Aylesbury Dairy Comp. Laboratorium 27 Butterproben und fand den Gehalt an

Fett	zwischen	82·33—88·95,	im Mittel	zu	85·37 Proc.
Wasser	„	10·82—15·94,	„ „	„	12·92 „
Protein etc.	„	0·08— 3·20,	„ „	„	0·97 „
Asche	„	0·02— 2·73,	„ „	„	0·74 „
Unlöslichen Fettsäuren	„	87·60—89·30,	„ „	„	88·32 „

Ein Butterfett, welches durch Luft- und Lichteinwirkung gebleicht war, erlitt eine Abnahme der unlöslichen Fettsäuren von 87·97 Proc. auf 84·03 Proc.

J. H. Long (Bull. of the Illinois State microscopical Soc. 1886; Chem. Z. 1886, 172) berichtet über die mikroskopische Butteruntersuchung. Vgl. auch die Kritik von Sell[1]) (Arb. d. Kais. Ges. A. **1**, 503), welcher die von Taylor vorgeschlagene mikroskopische Methode geprüft und gefunden hat, dass auch andere Fette, als die Butter, bei gewissen Bedingungen unter dem Polarisationsmikroskop die von Taylor entdeckten, von diesem nur bei der reinen Butter beobachteten Krystallform zeigen.

Sell (ebenda 529) hat auch Versuche mit der Methode von Koenigs zur Bestimmung des spec. Gew. des Butterfettes bei 100° angestellt und gefunden, dass als unterste Grenze für das spec. Gewicht der Milchbutter bei 100° 0·866 angenommen werden kann, mit der Toleranz, dass die zwischen 0·866 und 0·865 liegenden Ablesungen der Aräometerscala der ersteren Zahl gleich geachtet werden, während bei einer scharfen Ablesung von 0·865

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 486 u. 489.

wenigstens der Verdacht einer vorgekommenen Fälschung berechtigt erscheint. Das spec. Gewicht der Milchbutter bei 100° schwankt zwischen 0 866 und 0·868. — J. Skalweit (Rep. an. Ch. **7**, 6) bestimmt das spec. Gewicht, indem er ein Pyknometer mit dem filtrirten Fett bis zum Rande füllt, dasselbe in einem Brütofen von 35° u. l 2—3 Stunden lässt und dann wägt. Um das spec. Gewicht bei 50° zu bestimmen, verwendet man als Wärmequelle einen mit Glycerin gefüllten Brütofen. Stellt man das Pyknometer in ein gewogenes Becherglaschen, so kann man entweder durch Wägung des erkalteten Pyknometers oder des in das Becherglaschen ausgeflossenen Fettes das spec. Gewicht ermitteln. Bei 100° nimmt man das Erhitzen im Koch'schen Dampfkochtopfe vor. Verf. schlägt vor, das nach Koenigs oder seiner Methode ermittelte spec. Gewicht bei 100°, welches auf Wasser von 15° bezogen ist, mit dem Ausdruck „Scheinbare Dichtigkeit bei 100°" zu belegen. Die Bestimmungen zeigen, dass je niedriger man die Temperatur wählt, desto grösser die Differenz zwischen Natur- und Kunstbutter wird, und es ist daher auch aus diesem Grunde der Bestimmung bei 35° der Vorzug zu geben.

Sell (Arb. Kais. Ges. **1**, 541) hat die von Mayer in Wageningen[1]) in Vorschlag gebrachte Methode, verfälschte Butter zu erkennen, geprüft und mit derselben keine befriedigenden Resultate erhalten.

C. Virchow (Rep. an. Ch. **6**, 489) stellt die Unterschiede zwischen Kunst- und Naturbutter mit Hilfe der Meissl'schen Methode durch Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren fest. Die von Meissl von dem Vereine bayrischer analytischer Chemiker u. a. gegebenen Zahlen (26 bis 37 cbcm $^1/_{10}$-Normalnatron für 5 g reines abgeschmolzenes Butterfett) sind nach seinen Beobachtungen meist zu hoch; namentlich in Fällen, wo ein hoher Zersetzungsgrad der Butter vorliegt, kann ein Verlust an flüchtigen Fettsäuren stattgefunden haben und eine Naturbutter dadurch den Charakter einer Kunstbutter erhalten. Eine hohe Rancidität ist ein sicheres Kriterium, dass man es mit einer alten Naturbutter zu thun hat, da gleich hohe Ranciditäten bei alter Kunstbutter nicht vorkommen. Merkmale der letzteren sind:

1. Talgige bis feste Beschaffenheit (unter Umständen, wo Naturbutter flüssig ist oder bleibt) sowol des unabgeschmolzenen wie des abgeschmolzenen Fettes.

2. Schwacher Geruch und Geschmack, Fehlen des charakteristischen Buttergeruches.

3. Das geschmolzene Fett bleibt überhaupt oder lange Zeit trübe.

4. Unvollkommene Verseifung (in der gleichen Zeiteinheit, wo Naturbutter vollkommen verseift ist); dieselbe äussert sich in dünnflüssiger Beschaffenheit und milchiger Trübung der Seife (während die Seife von Naturbutter unter gleichen Umständen vollkommen durscheinend und fest ist.

5. Die Aetherlösung des (abgeschmolzenen) Fettes der Kunstbutter

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, S. 354.

bleibt klar, unter Umständen, wo aus der Aetherlösung des Naturbutterfettes krystallinische Ausscheidungen (von Stearin, Palinitin) stattfinden.

Die Genauigkeit der Methoden von Koettsdorfer und Reichert ist von Woll (Z. anal. Ch. **26**, 28) geprüft worden. Die Reichert'sche Methode ergiebt den Gehalt von Butyrin in Butter mit ausreichender Sicherheit. Die Bestimmung des Schmelzpunktes allein gewährt keinen Anhalt für die Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter, wogegen sich das specifische Gewicht, die Koettstorfer'sche und Reichert'sche Methode dazu eignen. — Wolff (Pharm. Centr. **28**, 128) schlägt folgende vorläufige Prüfung der Butter vor: 10—15 g der verdächtigen Butter werden mit kochendem Wasser zusammengerührt. Besteht die Butter aus reiner Sahne, so scheidet sie sich nach dem Erkalten als eine lockere Schicht auf der Oberfläche ab; Margarinbutter bildet im Gegensatz dazu Klumpen; Milchbutter nähert sich je nach ihrer Beschaffenheit bald der Sahne, bald der Margarinbutter, unterscheidet sich aber in jedem Falle durch unverkennbare grössere Härte von der reinen natürlichen Butter.

Eine Prüfung auf die Färbung der Butter mit dem Farbstoff der gelben Rüben giebt R. W. Moore (Analyst 1886, 363) an; man löst das Fett in Schwefelkohlenstoff und fügt Alkohol und einen Tropfen Eisenchlorid hinzu. War Rübenfarbstoff zugegen, so färbt sich der Alkohol gelb, während die Schwefelkohlenstoffchicht farblos wird. — H. B. Cornwall (Chem. N. **55**, 49) löst zum Nachweis künstlicher Farbstoffe in der Butter 5 g derselben in 50 cbcm Aether und schüttelt die Lösung mit 12—15 cbcm einer sehr verdünnten Kali- oder Natronlauge. Die wässrige, ev. gefärbte Schicht wird abgehoben, eingedampft und mit einem Tropfen conc. Schwefelsäure geprüft. Orleans wird blau oder violet, dann grün und schliesslich braun. Saffran wird in derselben Weise extrahirt und unterscheidet sich von Orleans durch das Ausbleiben der grünen Färbung. Curcuma bildet beim Mischen der ätherischen Fettlösung mit dem Alkali an der Berührungsstelle eine braunrote Zone. Naturbutter erteilt der alkalischen Lösung eine blassgelbe Färbung, beim Verdampfen jener und Betupfen des Rückstandes mit Schwefelsäure entsteht eine schmutzig grüne Farbe.

In Frankreich soll eine Butterverfälschung mit Gelatine, wovon 1 Tl. ca 10 Tle. Wasser bindet, vorgekommen sein (Rep. an. Ch. **6**, 422). Unter dem Namen „Butteressenz" wird nach J. W. Gunning (Milchz. **15**, 278 und 354) ein Butterverfälschungsmittel in den Handel gebracht, welches aus öligen Fettsäuren, namentlich Buttersäure, besteht und der Kunstbutter zu dem Zwecke zugesetzt werden soll, um dieselbe mit den ihr fehlenden flüchtigen Fettsäuren zu versehen. Auch soll die Essenz ein Geschmackscorrigens sein.

Für Deutschland ist unterm 12. Juli 1887 das Gesetz, betreffend den Verkehr mit Ersatzmitteln für Butter veröffentlicht worden. „Margarine" im Sinne dieses Gesetzes sind diejenigen der Milchbutter ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch ent-

stammt. Die Vermischung von Butter mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zwecke des Handels mit diesen Mischungen, sowie das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten ist verboten. Unter diese Bestimmung fällt nicht der Zusatz von Butterfett, welcher aus der Verwendung von Milch oder Rahm bei der Herstellung von Margarine herrührt, sofern nicht mehr als 100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm auf 100 Tle. der nicht der Milch entstammenden Fette in Anwendung kommen. Die Gefässe und äusseren Umhüllungen, in denen Margarine gewerbsmässig verkauft wird, müssen die Bezeichnung „Margarine" tragen, im Einzelverkauf muss Margarine in einer Umhüllung abgegeben werden, welche obige Aufschrift und die Firma des Verkäufers als Inschrift enthält. Regelmässig geformte Stücke müssen die Würfelform haben. Es folgen die Strafbestimmungen. Als technisches Material zu diesem Gesetzentwurfe hat Sell (Arb. Kais. Ges. **1**, 481) eine Abhandlung über Kunstbutter publicirt.[1])

E. Scheffer (Pharm. Rundsch. 1886, 248; Z. chem. Ind. **1**, 92) prüfte zur Unterscheidung von Milchbutter und Kunstbutter das Verhalten derselben zu einer Mischung von 40 Vol. Fuselöl und 60 Vol. Aether von 0·725 spec. Gew. Von diesem Gemische erfordert:

1 g Reine Butter	3	cbcm	bei	26·1	bis 27·7°
1 „ Rindstalg	50	„	„	26·1	„ 27·7°
1 „ Schweinefett	16	„	„	26·1	„ 27·7°
1 „ Stearin	550	„	„	26·1	„ 27·7°
2 cbcm Baumwollensamenöl	2·5	„	„	26·1	„ 27·7°

Die Löslichkeit des Stearins wird durch die Gegenwart anderer Fette begünstigt; erwärmt man aber stearinhaltige Mischungen allmählich von einer niedrigen Temperatur auf 27·7°, dann wird wieder eine grössere Menge des Lösungsmittels erforderlich als im ersteren Falle. Es erfordert unter diesen Umständen:

1 g Oleomargarin	11·2	cbcm bei	27·7°
1 „ Butyrin No. I	11·0	„ „	27·7°
1 „ „ No. II	8·0	„ „	27·7°
1 „ Oleo-Oil	2·3	„ „	27·7°

Diese Zahlen sprechen für die qualitative Verwendbarkeit der Methode. Auch für die quantitative Untersuchung der Butter ist die Methode in den meisten Fällen genau genug.

In Amerika verwendet man nach Woll (Z. anal. Ch. **26**, 28) zur Kunstbutterfabrikation als Rohproducte das „Oleo oil," „Neutral oil" und Sesamöl. Ersteres wird aus Rinderdarm- und Nierenfett hergestellt und besitzt bei 37·7° C das spec. Gew. 0·90369 und den Schmelzpunkt 27·6° C; 1 g verbraucht nach Köttstorfer's Verfahren 193·4 mg KHO und 2·5 g zur Neutralisation der flüchtigen Säuren (nach Reichert) 0·09 cbcm $^1/_{10}$ N. Natronlauge. Das „Neutral oil" ist aus Schweinenierenfett bereitet, besitzt das spec. Gew. 0·9053, den Schmelzpunkt 38·1°; 1 g braucht nach

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 489.

Köttstorfer behandelt 193·3 mg KHO, 2·5 g nach Reichert 0·16 cbcm $^1/_{10}$ norm. Natronlauge.

In der Milchz. (**15**, 85) findet sich eine Zusammenstellung von Patenten betr. die Herstellung von Kunstbutter in Amerika, von Colman auf der XII. Jahresversammlung der „National Butter, Cheese and Egg Association" der Ver. Staat. in Chicago mitgeteilt. — In Belgien hat Hardy (Chem. Z. 1886, 1342) ein Patent auf sein Verfahren zur Fabrikation einer Butter, gen. „Lakteolin" angemeldet.

Käse. Bei der von Busch in Wurzen i. S. (D. P. 37898) angegebenen Filterpresse zum Pressen von angesäuerter Milch zu Quark oder Käse können die Rahmen *r* seitlich herausgenommen werden, ohne dass der Quark oder der Käse herausfällt. Eine Handpumpe *D* ist so an dem festen Kopfstück angebracht, dass der sich etwa versetzende Zuführungscanal *d* bei geöffneter Presse ohne weiteres durchstossen und gereinigt werden kann. Die Filterrahmen *r* werden mit einem oder mit mehreren runden oder mehreckigen oder quadratisch abgeteilten Feldern behufs Erzeugung bestimmter Formen der Presskuchen in der Weise hergestellt, dass Einsätze *t* aus Blech oder Holz auf einer Seite nicht ganz bis auf die Filterplatte *p* reichen, sondern einen Raum *q* (Fig. 212) freilassen.

Fig. 211.

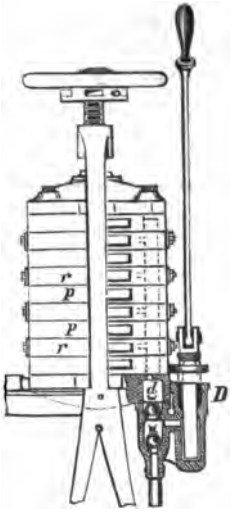


Fig. 212.

Eugling (Milchz. **15**, 869) hat eine Reihe von Käselab-Sorten untersucht. Die von Blumenthal[1]) und von Maager hergestellten Labpulver sind den flüssigen und besonders dem sog. „Käselab" vorzuziehen. — Ueber die Zusammensetzung und Wirkung verschiedener Labpräparate, welche in Edam auf der Molkereiausstellung sich befanden, vgl. den Bericht: Holl. Maatsch. Landb., Maandbl. voor Maart 1887 Heft **8**, 40. — Eriksson und Nordling in Upsala stellen Labconserve her, indem Labmagen mittelst eines Gemisches von Wasser und 0·3 bis 0·4 Proc. reiner Salzsäure (ohne Zusatz von Kochsalz) bei einer Temperatur von höchstens 40° C während einer Zeit von 6 bis 48 Stunden je nach der Temperatur des Gemisches und der Güte des Labmagens, extrahirt wird. Nachdem das Extract, falls dies nötig ist, filtrirt oder durch Absetzenlassen von den schleimigen Bestandteilen des Labmagens befreit worden ist, wird mit Natronlauge neutralisirt. Durch Mischung mehrerer Extracte und eventuell durch Verdünnung verschafft man sich dann ein Labextract von constanter Stärke, was in der Weise geprüft werden kann, dass eine gewisse Quantität des Extractes eine

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 369.

bestimmte Quantität normale, d. h. mit Lakmus sowol eine saure, als eine alkalische Reaction gebende, frische Milch bei einer gewissen Temperatur in bestimmter Zeit zur Coagulirung bringt. In dem so gewonnenen Extract wird dann bei einer Temperatur von nicht über 40° C gereinigte Leimsubstanz gelöst (ca. 25 g pro Liter Extract) und die Lösung dann zum Trocknen auf eine ebene Scheibe von Glas, Porcellan, Schiefer oder dergleichen ausgegossen. Damit das Fabrikat aber auch in trockenem Zustande nicht spröde ist und beim Brechen nicht zerbröckelt, werden dem Extract vor dem Ausgiessen auf die Platten einige Tropfen Glycerin zugesetzt. (D. P. 38743.) — J. Nessler (Ind. Bl. **25**, 102) hat einen Sahnenkäse (aus dem Harz) untersucht, welcher 63 Proc. Wasser und nur 28 Proc. Fett enthielt.

F. Benecke und E. Schulze (Landw. Jahrb. **16**, 317) geben Analysen der durch Lab abgeschiedenen Käsestoffe (Parakasein, Käseglutin) der Milch und von Käsesorten in verschiedenen Reifestadien. Weitere Untersuchungen erstrecken sich auf die Zusammensetzung von Spalen, Greyerzer, Vacherin, Bellelay, Schalziger Käse: die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	Wasser	Fett	Fettfreie Trockensubstanz	Gesammtasche	Stickstoffh. Substanz	Gesammtstickstoff	Kochsalz	Kochsalzfreie Asche	Proteinstoffe		Eiweisszersetzungsproducte		Nuclein
									Proc.	Stickstoff ders.	Proc.	N. derselben	
Emmenthaler Fettkäse . .	30 bis 37	28 bis 35	31 bis 35	5 bis 7	26 bis 31	3·7 bis 4·4	1 bis 4	3	19 bis 25	2·9 bis 3·7	5 bis 7	0·6 bis 0·8	0·15 bis 0·8
„ Magerkäse .	43 bis 48	6 bis 7	47 bis 49	10 bis 11	37 bis 38	5·5	7 bis 8	3	3	4·6	6	0·9	0·15
Spalenkäse	28	34	38	7	31	4·5	4	3	26	4·0	5	0·5	0·28
Greyerzerkäse	41	27	33	5	28	4·2	2	3	23	3·6	5	0·6	0·18
Vacherinkäse	54	24	22	3	19	2·7	2	1	16	2·4	3	0·3	0·47
Bellelaykäse	40	30	30	5	26	3·7	3	1	24	3·5	1	0·2	0·22
Glarner Schalziger . . .	47	7	46	10	39	5·9	8	3	32	5·1	8	0·8	0·85

Der Emmenthaler Käse enthält am wenigsten in Wasser lösliches Eiweiss, während der Vacherinkäse mit (54 Proc. Wasser) verhältnismässig das meiste in Wasser lösliche Eiweiss enthält.

P. Vieth (Milchz. **16**, 120) teilt die Zusammensetzung englischer und französischer (für den schnellen Verbrauch hergestellter) Käsesorten mit:

	Englische	Französische Käse
Wasser	27·69—32·40 Proc.	33·57—45·69 Proc.
Fett	60·48—66·80 „	43·76—58·58 „
Protein	2·00 - 4·16 „	7·14 - 8·77 „
Zucker	1·74—2·20 „	
Milchsäure	0·14 - 0·31 „	0·22—0·31 „
Asche	1·01 - 1·48 „	0·44—0·53 „
Darin Kochsalz . .	0·76 - 1·15 „	

Fickert (Rep. an. Ch. **6**, 486) berichtet über eine Verfälschung von

Sauermilchkäse mit zerkleinerten gekochten Kartoffeln. — Ueber das Ptomain aus giftigem Käse, das Tyrotoxin, liegen von Victor C. Vaughan (Z. physiol. Chem. **10**, 146) ausführlichere Mitteilungen vor. [1])

3. Fleischwaaren.

A. Dobroslawin (D. Fleischerz. 1887, 8) hat Untersuchungen über den Nährwert verschiedener Fleischteile angestellt. — James Bell (Chem. N. **55**, 15) berichtet über die Unterscheidungsmerkmale zwischen Pferde- und Rindfleisch. Sowol das äussere Fett des Pferdefleisches, als auch das durch Kochen mit Wasser aus demselben herausgeschaffte Fett zeigt die nämlichen physikalischen Eigenschaften; dasselbe hat ein spec. Gew. von 0·9084—0·9087 bei 38° C, bildet nach dem Abkühlen bei 21° ein klares Oel, aus dem sich auch bei niedriger Temperatur nur geringere Mengen eines festen Fettes abscheiden. — Schweissinger (Pharm. Centr. **27**, 44) bespricht den mikroskopischen Nachweis von Wurstfärbungen.

Ueber Vergiftungen durch Fleisch und Wurst berichten die Thierärztl. Mittlg. 1886, 4, 5, 6, 9 u. 10 und die Münch. Med. Wochenschr. 1886, 30, sowie die Berl. Klin. Wochenschr. 1887, 4. — Vergiftungen durch Austern siehe Ind. Bl. 1886, 43, Fischvergiftungen D. Med. Wochenschr. 1886, 51 und Vergiftungen durch conservirten Hummer D. Fleischerz. 1887, 8. — E. Lieventhal (Pharm. Z. Russl. **25**, 571) teilt die Resultate seiner Untersuchungen über das Vorkommen alkaloidartiger Körper im gesalzenen (auch nicht giftigen) Störfleisch mit.

Clarke's Büffelfleisch-Bisquit (Drog. Z. **12**, 628) enthält kein Fleisch; das fleischähnliche Aussehen wird durch eine Mischung von Johannisbrot und Leinsaat erzielt. Der Eiweissgehalt beträgt etwa 16 Proc.

Gepulvertes Fischfleisch, aus *Gadus morrhua* auf den Lofoden hergestellt, ergab nach Larsen (Pharm. Ztg. 1886, 758) einen Gehalt von 15·58 Proc. Wasser, 4·93 Phosphorsäure und 12·27 Proc. Stickstoff.

G. Holgate in Philadelphia (E. P. 1550, 4. Febr. 1885) bringt das Fleisch behufs Conservirung in eine luftleer gemachte Kammer und setzt es darin der Einwirkung comprimirter, conservirender Gase aus, welche sich beim Eintritt in die Kammer stark ausdehnen und dadurch zugleich kühlend wirken. Empfohlen wird zunächst Schwefeldioxyd und dann Kohlensäure.

Krukenberg (Fortschr. Med. **4**, 496; Sitz.-Ber. Jenaisch. Ges. f. Med. etc. 1886) kritisirt die neueren Peptonpräparate des Handels, das Weyl'sche Casein-Pepton [2]), Cibil's Fleischextract [3]), sowie Koch's und Kemmerich's Fleischpeptone. — Eingehende Untersuchungen über Fleischextracte und Bouillonextracte hat Sendtner (Arch. Hyg. **6**, 253) ausgeführt. Die in nachstehender Tabelle aufgeführten Präparate wurden nach den

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 357. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 353; — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 419.

schon früher veröffentlichten Methoden des hygienischen Institutes in München untersucht.[1]) Die Bestimmungen der Asche, des Wassers und des in 80proc. Weingeist löslichen Teiles neben der Geschmacksprobe genügen in der Regel, um die Güte des Artikels zu beurteilen. Namentlich giebt das Verhältnis der Asche zu Wasser und Alkoholextract wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Zusatzes von Kochsalz, auch lässt sich aus der Menge des Alkoholextractes mit Berücksichtigung des Aschengehaltes und der Trockensubstanz die Gegenwart von Leim und anderen in Weingeist unlöslichen Stoffen erkennen.

	Wasser Proc.	Asche Proc.	Organ. Substanz Proc.	Stickstoff Proc.	In Alkohol von 80 Proc. löslich Proc.	In der Asche Chlor Proc.
Pastoril Fleischextract	15·50	26·23	58·27	—	61·74	—
Pisoni's Extract of Meat	17·73	19·68	62·58	—	64·68	—
Kemmerich's Argentin. Fleischextract	18·88	19·46	61·66	—	59·06	—
Cibil's Extractum Carnis	19·41	26·44	154·15	—	62·86	21·32[2])
Liebig's Extract. Fray Bentos	18·79	23·02	58·19	8·00	61·85	10·00
Saladero Concordia	21·88	15·85	62·27	9·64	58·29	—
Peptone de viande Kemmerich	34·27	7·71	58·02	9·36	28·40	—
Cibil's Hermanos (flüssig)	64.13	18·29	17·58	2·10	34·28	44·45
Kochs' Pepton Bouillon	59.58	15·88	24·54	3·66	32·78	43·19
Kemmerich's cond. Fleisch-Bouillon	62.59	17·06	20·35	3·14	29·32	41·97
Maggi's Bouillon-Extract	68·64	23·80	7.56	1·29	25·79	57·23
Bouillon conc. Morris, Canning u. Co.	64·24	13·40	22·36	—	29·87	—

Die ersten 4 Nummern besitzen eine dem Liebig'schen Extract im allgemeinen ähnliche Znsammensetzung. Cibils Extractum Carnis und wahrscheinlich auch das Pastoril-Fleischextract haben einen Zusatz von Kochsalz erhalten. Saladero Concordia, welches dem Liebig'schen Extracte ähnlich ist, enthält auffallend wenig Salze; vermutlich wird hier das Fleisch nicht so lange ausgezogen, wie bei Herstellung von Liebig'schem Extracte: letzteres enthält 2·84 Proc., ersteres nur 1·51 Proc. Milchsäure.

Der eigentliche Extractgehalt der Bouillonextracte (8—12) lässt sich nach dem Stickstoffgehalte bemessen. Setzt man Maggi = 1, so ist Cibils = 1·62, Kemmerich = 2·43, Kochs = 2·84, Liebig = 6·20. — Zieht man den normalen Chlorgehalt der Fleischextract-Asche (10 Proc.) von der gefundenen Chlormenge ab und berechnet diesen Chlorrest als Chornatrium, so ergiebt sich als Kochsalzzusatz bei Cibils 56·7, Kochs 54·69, Kemmerich 52·68, Maggi 77·83 Proc. — N. Zuntz (Arch. Phys. **37**, 313) schlug zur Bestimmung des Nährwertes der sog. Fleischpeptone des Handels den Weg des Tierversuches ein. — S. Politzer (Arch. Phys. **37**, 301) berichtet über den Nährwert einiger Verdauungsproducte des Eiweiss (Versuche mit Fleisch, Peptonen etc.). Ueber die quantitative Trennung des Eiweisses von Peptonen äussert sich H. Weiske (Landw. Vers.-Stat. **33**, 47) — G.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 378.

[2]) Ferner: 35·88 Proc. Kali, 18·00 Proc. Natron, 25·59 Phosphorsäure, 1·03 Schwefelsäure, 2·17 Magnesia, Spuren Kalk, Spuren Kieselsäure. Die Zahlen für Liebig's Extract sind das Mittel aus 170 Analysen.

Bodländer (Ergänz. Heft No. 3, 179 z. C. Bl. allg. Ges. 1886) giebt eine Trennung der Peptone von den andern Proteinen durch Ammoniaksulfat an, welche es erlaubt, die in den Fleischpeptonen vorhandenen Peptone quantitativ zu bestimmen. Er fand in der Trockensubstanz Proc.

	Wasser	Eiweiss	Propepton	Mesopepton	Proteine zusammen
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
für Kochs' Fleischpepton . .	43·70	3·55	14·75	35·88	54·18
Kemmerich's „ . .	40·16	6·93	25·62	34·53	67·08
„ Extract . . .	20·18	0·86	15·45		16·31
Liebig's Extract	19·70	0·31	8·68		8·99

Auffallend ist der hohe Gehalt der beiden Fleischextracte an Proteinkörpern, die wahrscheinlich zu den „Leimpeptonen" gehören. Für die Entscheidung der Frage, wie gross die Menge der Leim- oder Eiweisspeptone in den Fleischextracten und dgl. ist, wird man der von Kochs[1]) aufgestellten Folgerung vorläufig die Berechtigung nicht versagen können, dass nämlich der höhere Schwefelgehalt eines Präparates auch für einen höheren Eiweissgehalt desselben spreche. — W. Kochs (Ergänz. Heft No. 3, 171 z. C. Bl. allg. Ges. 1886) hat als Entgegnung auf eine von E. Salkowski (C. Bl. Klin. Med. 1885, 14. Febr.) veröffentlichte Abhandlung eine Reihe von Versuchen über den Schwefelgehalt der Eiweisskörper publicirt. — Hirschler (Z. physiol. Chem. **11**, 25) trennt die Peptone von anderen stickstoffhaltigen Substanzen mit Hilfe von Phosphorwolframsäure.

Die Trefusia, von Luigi d'Emilia in Neapel auf der Berliner Naturforscher-Vers. ausgestellt, besteht aus getrocknetem Ochsenblut.

Th. Weyl (Berl. Klin. Wochenschr. **23**, 236) hat das von ihm hergestellte Fleischpepton mit anderen Präparaten verglichen. Er fand:

	Kochs	Kemmerich	Weyl-Merck
Wasser	40·44	33·4	3·8
Salze	6.76	7.3	12·69
Organische Stoffe	53·04	59·26	83·44
Stickstoff in organischen Stoffen . . .	?	10·3	12·59
Eiweiss	1·26	10 8	Spuren
Hemialbumose oder ähnl. Zwischenprod.	14 8		
Pepton	12·68	37·30	68·44
Org. Stoffe excl. Eiweiss und Pepton .	24 3	12·0	15·00

Zur Darstellung von Pepton aus Nucleoproteinen werden nach E. Merck in Darmstadt (D. P. 35724) Nucleoproteine, z. B. das Vitelin des Eigelbs oder das Casein der Milch mit Wasser unter Druck bei 150 bis 170° so lange digerirt, bis die Menge des abgespaltenen Nucleïns sich nicht mehr vermehrt. Das ausgeschiedene Nucleïn wird durch Filtration entfernt, die Peptonlösung noch weiter mit Wasser unter Druck bei 150 bis 170° digerirt, falls noch grössere Mengen unveränderten Eiweisses in der Lösung enthalten sein sollten. Die zuletzt erhaltene Lösung enthält Caseinpepton. Dasselbe wird aus der Lösung nach den im Patent No. 29714 angegebenen Methoden

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 356. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 353.

abgeschieden. Nach einem andern Verfahren wird das Nucleoprotein mit verdünnter Natronlauge (z. B. von 0·1 Proc.) so lange bei 80 bis 90° digerirt, bis der nach Neutralisation mit Säure auftretende Nucleïnniederschlag sich nicht weiter vermehrt. Die alkalische Lösung wird neutralisirt und nach erfolgter Filtration auf Pepton verarbeitet.

Oder das Nucleoprotein wird in destillirtem Wasser mit oder ohne Zusatz von ca. 1 Proc. Alkali (z. B. Aetzkali) suspendirt, einige Zeit bei 40° digerirt, dann mit einem Fermente, welches in alkalischer Lösung peptonisirend wirkt, z. B. mit Trypsin (Pankreasferment) versetzt und so lange bei 40° gehalten, bis sich der bei der Neutralisation auftretende Nucleïnniederschlag nicht mehr vermehrt.

Hier sei auch das Verfahren von Pohl in Schönbaum bei Danzig (D. P. 35976) zur Herstellung von Dünndarmkapseln erwähnt. Dieselben werden aus einer Mischung von a) filtrirter, bis zur Syrupsdicke eingedampfter Lösung von Keratin in Ammoniakflüssigkeit, b) ebenfalls bis zur Syrupsdicke eingedampfter Lösung von von Wachs befreitem Schellack, Borax und destillirtem Wasser, und c) sehr geringer Menge ammoniakalischer Colophoniumlösung hergestellt. Diese Masse besitzt die Eigenschaft des Keratins, im Magen ungelöst zu bleiben, im Darm aber vollständig in Lösung zu gehen, aber nicht die Sprödigkeit und Zerreiblichkeit des reinen Keratins.

4. Fette und Oele für Speisezwecke.

Bruno Röse (Rep. an. Ch. **6**, 685) kritisirt die verschiedenen Methoden, welche zur Analyse der Fette empfohlen worden sind und besonders eine Bestimmung der Oelsäure- und Leinölsäurereihe neben Gemischen fester Fettsäuren bezwecken. Verf. modificirt die Kremel'sche und Oudeman'sche Methode. A. H. Allen (Analyst. 1886, 145) stellt die Verseifungsaequivalente einer Reihe von fetten Oelen zusammen, d. h. die Gramme eines Oeles, welche durch 1 l Normalalkali verseift werden.

J. Herz (Rep. an. Ch. **6**, 604) spricht sich zu Gunsten der Hübl'schen Methode für die Prüfung fetter Oele[1]) aus und teilt die für eine Reihe von Oelen erhaltenen Jodzahlen, spec. Gewicht und Schmelzpunkte der Fettsäuren mit. — Die unter dem Namen „Nut-sweet-oil" als Tafelöl gepriesenen Oele, „von einer Nuss am Congo stammend", sind Gemenge von Olivenöl und Erdnussöl. Zur Erkennung des letzteren eignet sich vorzüglich das Mikroskop, welches noch geringe Mengen von Arachinsäure (am einfachsten durch Verdunstenlassen der weingeistigen Lösung der zur Schmelzpunktbestimmung dienenden Fettsäure auf dem Objectglas) sichtbar macht.

Ueber die Veränderlichkeit der zur Jodadditionsmethode benutzten Jodlösung berichten O. Schweissinger und R. Marzahn (Pharm. Centr. **28**, 146). Die Resultate der vorliegenden Mitteilung lassen sich in folgenden Schlüssen zusammenfassen: 1. Die Hübl'sche Jodlösung ist von zu grosser Veränderlichkeit, um als Filterflüssigkeit benützt werden zu können. 2. Die

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, S. 308.

erhaltene Jodzahl giebt nicht allein die Menge des an das Oel gebundenen Jodes an (Verff. arbeiteten mit Leinöl), sondern sie ist die Summe aus diesem und dem bei den verschiedenen Processen gebundenen Jod. 3. Die erhaltenen Jodzahlen fallen bei concentrirten Lösungen höher, bei verdünnter niedriger aus und auch die Zeit der Einwirkung ist von wesentlichem Einfluss auf die Jodzahl. 4. Es ist nicht möglich, aus der Jodzahl eines Oeles, welche mit der Hübl'schen Lösung bestimmt ist, einen Schluss zu machen auf die Menge der Beimischung eines Oeles zu einem anderen.

Es haben also nach den Erfahrungen der Verff. Jodzahlen von Oelen nur dann einigen Wert, wenn entweder der Titer, unter dem dieselben erhalten wurden, angegeben, oder wenn ein für allemal bei einem und demselben Titer nach ganz bestimmten Regeln verfahren wird. Hübl scheint mit einer Jodlösung gearbeitet zu haben, von welcher 10 cbcm = 15 cbcm Natriumthiosulfatlösung waren. Es wäre wünschenswert, wenn an die Stelle der Hübl'schen Jodquecksilberchloridlösung eine Flüssigkeit gesetzt würde, welche neben gleicher Reactionsfähigkeit eine genügende Beständigkeit zeigte.

R. Benedikt und F. Ulzer (Monatsh. Ch. **8**, 41) gründen auf die Bestimmung der Anzahl der Acetylgruppen, welche in die Fettsäuren eintreten können, eine Methode zur Analyse der Fette. Hehner (Analyst. 1887) giebt eine titrimetrische Methode der Bestimmung des Glycerins in Fetten an.

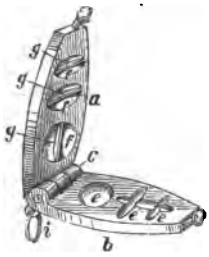
Nach A. Levallois (C. r. **104**, 371) variirte das spec. Gew. einer Reihe unverfälschter Olivenöle bei 15° zwischen 0·9167 und 0·9177; andere Oele besitzen ein viel höheres specifisches Gewicht. Ein sehr wichtiges Charakteristicum ist die Bromabsorption; während 1 g Olivenöl nur 0·5—0·544 g Brom erforderte, bewegte sich das Absorptionsvermögen der anderen Oele für Brom zwischen 0·530—1 g. Verf. giebt die Methode zur Bestimmung des absorbirten Broms an. — Leone und A. Longi (Gaz. Chim. **16**, 393) bestimmten im Oliven-, Sesam- und Baumwollsamenöl die Fettsäuren, Verseifungszahl, spec. Gewichte (auch der Fettsäuren) bei verschiedenen Temperaturen und die Brechungsindices. Die Verschiedenheit der beiden letzten Angaben, besonders aber die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren liefern Anhaltspunkte zur Erkennung von Verfälschungen dieser Oele. — Nach Macagno (Chem. C. Bl. **18**, 124) kommt das von Nickels (Chem. N. **42**, 27) als charakteristisch beschriebene Spectrum des Olivenöls lediglich dem Chlorophyllgehalte des letzteren zu, und es gelingt leicht, dem Baumwollsamenöle durch Maceration mit grünen Blättern in dieser Hinsicht die gleichen Eigenschaften zu erteilen. — Schaedler (Rep. an. Ch. **6**, 579) empfiehlt als empfindlichste Reaction auf Sesamöl (behufs Auffindung desselben im Olivenöl) jene mit Salzsäure und Rohrzucker.

Ueber Gewinnung, Verwendung und Eigenschaften des Kürbiskernöls berichtet U. Merckling (J. d. Pharm. d'Alsace Lorraine; Pharm. Ztg. 1886, 668). Ueber einige fette Oele ostindischen Ursprungs (Apricosen-, Pfirsich-, Mandel- und Wallnussöl) macht Maben (Pharm. Journ. Transact. 1886, 797) Mitteilungen.

5. Getreide, Mehl und Backwaaren.

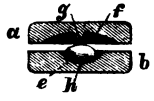
Kirchner (Chem. C. Bl. **17**, 590) berichtet über die Verdaulichkeit des Weizenkornes und über das von Uhlhorn erfundene Mahlverfahren.[1])

Fig. 213.



Beim Getreideprüfer von J. B. Soyer in Wien (D. P. 38123) ist der untere Teil *b* (Fig. 213) mit der Grösse und Form der zu untersuchenden Körner entsprechenden Vertiefungen *e* versehen, während der Oberteil *a* ebenfalls derartige den unteren in Grösse und Stellung entsprechende Vertiefungen *f* hat. In diesen Vertiefungen befinden sich Schneiden *g*, welche je nach Bedarf längs oder quer gestellt sein können. Soll nun ein Korn *h*, Fig. 214, behufs Prüfung geteilt werden, so legt man es in die ihm in Grösse und Form entsprechende Vertiefung *e* ein, drückt die beiden Teile *a* und *b* gegen einander, so dass das Korn durch die Schneide *g* zerschnitten oder gespalten wird.

Fig. 214.



Wilhelm Keller (Rep. an Ch. **7**, 49) teilt die Analysen von Weizen, Roggen, Gerste und Mais mit.

Paul Zipperer (Rep. an. Ch. **6**, 699) bestimmt die Stärke in Körnerfrüchten, Cacao etc. mittelst des Soxhlet'schen Dampfkochtopfes. Es empfiehlt sich, nach der Maercker'schen Methode die Stärke erst in ihre wasserlösliche Modification durch Druck überzuführen, da dann eine möglichst genaue Trennung von Cellulose möglich ist, und dann zu verzuckern. Ersteren Zweck erreicht man in dem von Soxhlet[2]) construirten Dampftopf. (Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1881, 177.) Man hält die Temperatur während $3^1/_2$ Stunden auf 140—150° (4 Atmosphären), filtrirt die Stärkelösung mittelst einer Saugpumpe, invertirt im Filtrat (300—350 cbcm) mit 20 cbcm concentrirter Salzsäure die Stärke, bringt nach dem Neutralisiren auf 500 cbcm und titrirt die gebildete Dextrose mittelst Fehling'scher Lösung im Reischauer'schen Stern.

Effront (Bull. soc. chim. **47**, 5) wendet für die Bestimmung der Stärke im Mehle das Dubrunfaut'sche polarimetrische Verfahren in etwas modificirter Form an unter Zugrundelegung der Angabe, dass 100 g lösliche Stärke eine Drehung von 177·6° Soleil besitzen.

Zum Nachweise von Alaun im Mehle durchfeuchtet J. Hertz (Rep. an. Ch. **6**, 359) das letztere mit etwas Wasser und Alkohol und fügt einige Tropfen frisch bereiteter Campechetinctur (5 g Blauholz auf 100 cbcm 96proc. Alkohol, worauf das Ganze in einem Cylinder mit gesättigter Kochsalzlösung aufgefüllt wird. Bei einem Alaungehalte von 0·05—0·1 Proc. nimmt die überstehende Schicht eine blaue, bei einem Alaungehalte von 0·01 Proc. eine violettrote Färbung an. Man kann diese Probe auch zur colorimetrischen Bestimmung des Alaungehaltes benutzen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 359. — [2]) Zu gleichem Zwecke sehr empfehlenswert sind die von Muencke construirten Digestoren. D. Ref.

Die Prüfung eines Brodes auf Alaun mit der Campechereaction ist nach W. C. Young (Analyst. 1887. 29) trügerisch, weil eine Blaufärbung, aus welcher man auf die Anwesenheit von Alaun schliesst, bei saurem Brod auch eintreten kann, wenn kein Alaun vorhanden ist.

L. Decken in Berlin (D. P. 35326) conservirt Mehl dadurch, dass dasselbe automatisch unter Absperrung der äusseren Luft auf eine Serie innen geheizten hohlen rotirenden Teller eines Vacuumgefässes, welches an eine Luftpumpe angeschlossen ist, eingeführt und fortbewegt wird.

E. Laurent (Naturwiss. Rundsch. 1876. No. 17. 144; Rep. an. Ch. **7**, beschreibt den Bacillus der Brodgährung; derselbe findet sich an der Oberfläche der Getreidekörner, gelangt mit in's Mehl und entwickelt sich im Brodteig normal unter Bildung von Kohlensäure. Verfasser nennt ihn *Bacillus panificans*.

Ph. v. Hertling und N. H. Neumann in Berlin (D. P. 36670) haben einen Koch-, Brat- und Backapparat construirt.

K. B. Lehmann (Arch. Hyg. **4**. 149) spricht über „blaues Brod" und den Nachweis des die Färbung bewirkenden Rhinanthocyanins (von Rhinanthaceen-Samen). Eine gesundheitsschädliche Wirkung übte solch' blaues Brod nicht aus, wie Verfasser durch Versuche constatirte (ibid. **6**, 124). Der blaue Farbstoff von *Mercurialis perennis* unterscheidet sich wohl vom Indigo und Rhinanthocyanin.

P. Soltsien (Arch. Pharm. (3) **24**, 682) berichtet in Anschluss an sein Patent, Lupinen und andere Früchte mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak zu entbittern (D. P. 36391) über die Bereitung von Brod aus einer Mischung gemahlener Lupinen und Roggenmehl.

Das Backpulver von A. W. Holway (Analyst. 1887. 29) besteht aus einem Gemisch von Schleimsäure, Alkalicarbonat und wasserfreier Stärke. — Das Backpulver von A. Peters (Amer. Pat. 331541) enthält Calcium- oder Magnesiumcarbonat, Natrium- oder Kaliumbisulfat. Ein zweites Patent (331546) führt ein Gemisch auf, bestehend aus saurem Calciumphosphat und dem Carbonat von Magnesium oder Strontium.

Um Pikrinsäure und Binitrokresol (Victoriagelb), welch' letzteres zum Färben von Nudeln, Macaroni etc. oft verwendet wird, von einander zu unterscheiden, zieht H. Fleck (Rep. an. Ch. **6**, 650) die Probe mit Alkohol aus, filtrirt die Lösung und verdampft das Filtrat. Schmeckt der Rückstand bitter, so lässt sich Pikrinsäure darin vermuten. Man erwärmt den Auszug einige Minuten unter Zusatz von ein wenig reiner Salzsäure, lässt dann erkalten und legt nun ein Stückchen Zink in die Abdampfschale. Nach Verlauf von spätestens 2 Stunden, bisweilen schon nach $^1/_2$ Stunde wird bei Gegenwart von Pikrinsäure die Lösung schön blau, von Binitrokresol aber hellblutrot.

A. Klinger und A. Bujard (Rep. an Ch. **7**, 229) haben geschälte Erbsen, welche mit Fuchsin gefärbt waren, untersucht. Die Färbung lässt sich sofort beim Abwaschen der Samen mit Wasser erkennen.

A. Beutell und F. W. Dafert (Chem. Z. 1887, 136) berichten über

die Zusammensetzung der Klebhirse (*Panicum miliaceum* var. Bretschneideri). Die unter dem Namen „Klebreis“ oder „Klebhirse“ bekannten Varietäten finden in ihrer Heimat (Japan und China) Verwendung zur Herstellung von billigem Gebäck und als Klebemittel. 100 Tle. der Trockensubstanz enthalten

	im geschälten Korn	in den Schalen		im geschälten Korn	in den Schalen
Rohprotein . .	12·99	11·98	Stärke	76·18	60·34
Fett	4·28	6·85	Rohfaser . . .	0·15	4·98
Dextriu. . . .	0·26	0·96	Asche	1·01	10·21
Traubenzucker .	5·13	4·68			

(vgl. hierzu Techn.-Chem. Jahrb. **7**, 361). — Untersuchungen, welche Yunichiro Schimoyama (Inaug. Dissertat. Strassburg, 1886) über den japanischen Klebreis, Mozigome, angestellt hat, führten zu Resultaten, welche mit den Untersuchungen Dafert's etc. nicht im Einklange stehen. Die Mozi-Reisstärke enthält darnach ausser der gewöhnlichen Blaustärke lösliche Stärke, Dextrin und wahrscheinlich auch Maltose. Erstere Stärke wird erst nachweisbar, wenn die Dextrine entfernt sind. Die Verkleisterung ist durch die Anwesenheit der Blaustärke bedingt.

Futtermittel. Bei der Wertbestimmung der Kraftfuttermittel wird nach König (Landw. Ztg. f. Westf. 1886; Z. Chem. Ind. **1**, No. 2) von den deutschen Versuchsstationen Protein und Fett 5 mal höher berechnet als die stickstofffreien Extractivstoffe, also ein Wertverhältnis von 5:5:1 zu Grunde gelegt. Richtiger aber ist das Wertverhältnis 3:2:1. Legt man dieses Wertverhältnis zu Grunde, d. h. multiplicirt man den Proteïngehalt der aufgeführten Futtermittel mit 3, den des Fettes mit 2 und den der stickstofffreien Extractstoffe mit 1, addirt diese Summe und dividirt mit derselben in die Marktpreise, so erhält man im Vergleich zu den anderen für die Futterwerteinheit folgende Preise:

Futtermittel	Chemische Zusammensetzung in Proc.						Wertverhältnis 3:2:1			Wertverhältnis 5:5:1	
	Wasser	Protein	Fett	Stickstoff. Extractst.	Holzfaser	Asche	Summe d. Futterwerteinheiten in 100 k	Mittlerer Marktpreis für 100 k	1 Futterwerteinheit kostet Pf.	Summe d. Futterwerteinheiten in 100 k	1 Futterwerteinheit kostet Pf.
Weizengrandkleie	12·1	14·1	4·2	58·2	7·3	4·1	108·9	10·—	9·2	149·7	6·7
Weizenschalenkleie	13·6	13·6	3·4	54·8	8·9	5·7	102·4	9·—	8·8	139·8	6·4
Reismehl No. II	10·5	10·9	9·9	46·9	11·9	9·9	99·4	9·—	9·1	150·9	6·0
Roggenkleie	15·2	14·5	3·2	59·5	6·0	4·6	109·4	9·50	8·7	148·0	6·4
Rapskuchen	11·2	31·1	9·9	29·2	11·2	7·4	142·3	12·50	8·8	234·2	5·3
Erdnusskuchen	11·2	45·5	7·5	25·6	5·6	4·7	177·1	13·50	7·6	290·6	4·6
Palmkernkuchen	10·4	16·3	10·5	37·5	21·4	3·9	107·4	11·—	10·2	171·5	6·4
Cocosnusskuchen	9·3	20·0	11·4	39·8	13·9	5·6	122·6	13·—	10·6	196·8	6·6
Leinkuchen	12·5	30·0	10·0	29·5	9·8	8·2	139·5	18·25	13·1	229·5	8·0
Baumwollesamenkuchen (beste)	11·2	46·5	13·5	16·3	5·0	7·5	182·8	14·75	8·1	316·3	4·7
Sesamkuchen	11·1	36·5	12·5	21·9	8·1	9·9	156·4	12·25	7·8	266·9	4·6
Fleischfuttermehl	10·6	72·5	13·3	0·6	—	3·8	244·7	27·—	11·0	425·6	6·4
Hafer	12·4	10·4	5·2	58·8	11·2	3·0	100·4	14·—	13·9	136·8	10·2
Roggen	15·1	11·5	1·8	67·8	2·0	1·8	105·9	12·75	12·0	134·3	9·5
Futtergerste	13·8	11·1	2·2	64·9	5·3	2·7	102·6	12·—	11·7	131·3	9·1

Nach beiden Tabellen stellen sich augenblicklich für gewöhnliche Fütterungszwecke: Erdnusskuchen, Sesamkuchen und Baumwollesamenkuchen am preiswürdigsten. Am teuersten für die Fütterung ist der Hafer; er ist für den Zweck wesentlich teurer als der Roggen. Es ist jedoch wiederholt darauf hingewiesen, dass der Hafer ein specifisches Pferdefutter bildet, dass es für ihn bei Pferden kaum ein Ersatzmittel giebt.

Nach vorstehenden Zahlen kostet, wenn man die Wertverhältnisse von 5:5:1 zu Grunde legt, unter Ausschluss von Leinkuchen, Hafer, Roggen, Gerste im Mittel der übrigen:

1 kg Protein	1 kg Fett	1 kg stickstofff. Extractstoffe
30 Pf.	30 Pf.	6 Pf.

Dagegen stellt sich bei einem Wertverhältnis von 3:2:1 der gegenwärtige Preis für 1 kg wie folgt:

Protein	Fett	stickstofffreie Extractstoffe
27 Pf.	18 Pf.	9 Pf.

E. F. Ladd (Am. Ch. J. **8**, 47) zeigte, dass die Futtermittel im rohen Zustande verdaulicher sind, als die gedämpften und gekochten.

R. Bensemann (Rep. an. Ch. **6**, 449) giebt Zahlen für die Zusammensetzung reinen und mit 20—30 Proc. Rohrzucker versetzten Malzextractes an.

6. Honig.

O. Kaspar (Schweiz W. Pharm. **24**, 423) bespricht die Prüfung und Reinigung des Honigs. Reine Honige titrirten vor der Invertirung 57·14, 61·53 und 63·75 Proc., nach der Invertirung 71·07, bezw. 70·65, bezw. 72·35 Proc. Reiner Honig enthielt kein einziges Pollenkorn, Kunsthonig dagegen sehr viele. Verf. giebt dann noch eine Vorschrift zur Reinigung des Honigs an. — A. v. Planta (Z. physiol. Chem. **10**, 227) hat die Zusammensetzung einiger Nektararten (Begnonia-, Protea-, Hoyanektar, conservirten Proteanektar) festgestellt und mit derjenigen verschiedener Honigsorten in Vergleich gebracht. Der Wassergehalt des Nektars schwankt zwischen 59 u. 93 Proc., bei älterem Honig zwischen 17 u. 25 Proc., bei jüngerem zwischen 20 u. 21 Proc. Die Trockensubstanz älterer Honigsorten enthielt 80·6—88·7 Proc. Glykose, wovon durch Inversion bis 3·7 Proc. entstanden waren, die Trockensubstanz jüngerer Honige 81·6—87·2 Proc. Glykose, darunter 0·8—10·6 Proc. invertirte. Der Honig enthält immer etwas Stickstoff und eine geringe Menge von Ameisensäure, welche im Proteanektar fehlen. — In dem aus Holland unter der Bezeichnung „Bisquit-Honig" eingeführten Kunstproduct stellte Finkener (Mittl. Kgl. tech. Versuchsanst. Berlin **4**, 142) folgende Bestandteile fest:

Oleomargarin	30·0 Proc.	Sand- und Holzteilchen	0·50 Proc.
Rohrzucker	29·0 „	Wasser	29·0 „
Traubenzucker	4·0 „	Natriumcarbonat	0·5 „
Dextrin	7·0 „		

Das „Futterhonigsurrogat" der Zuckerfabrik Maingau ist ein Invertzucker und für Bienenfütterungszwecke bestimmt (Ind. Bl. **24**, 16).

7. Fruchtsäfte.

O. Kaspar (Schweiz. W. Pharm. 1886, 47) bespricht die Darstellung von Himbeersaft und giebt der Vorschrift des *Codex francais* für sämmtliche Fruchtsäfte den Vorzug. — Vorschriften zur Darstellung von Citronensaft s. Pharm. Centr. **27**, 550, sowie Drog. Z. **13**, 57, von Orangenschalensyrup J. Pharm. Chim. **2**, 545; Pharm. Post **20**, 43. — Zur Klärung von Fruchtsäften und anderen ausgepressten Pflanzensäften soll nach dem Patent von M. Algoever (Amer. P. 358320) reines durch Hobelspäne von Eichen-, Weiden- oder Kastanienholz filtrirtes Wasser und Dextrin verwendet werden.

Nach C. Bernbeck (Schweiz. W. Pharm. 1886, 47) kommt eine Verfälschung des Himbeersaftes mit Glykose häufig vor; dieselbe wird durch Titriren mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen. — Vgl. hierzu die Arbeit von C. Schmitt (Pharm. Ztg. 1886, 730) über den Nachweis und die angeblich gesundheitsschädliche Wirkung des Stärkezuckers. — Curtmann (Pharm. Rundschau **4**, (1886) 271) erhitzt zum Nachweis von Anilinfarbstoffen in Fruchtsäften mit Chloroform und Kalilauge, wodurch die Anilinderivate in Carbylamin übergehen; Methylviolett und Chrysanilinsalze müssen zunächst mit Säuren behandelt werden. — J. Macagno (Atti R. Stazione chim. agrar. di Palermo 1886, 72; Chem. C. Bl. **18**, 317) berichtet über einige Verfälschungen und über die Bestimmung des Handelswertes des Citronensaftes. Im „*agro cotto*" (eingekochten Citronensafte) finden sich Schwefel- und Salzsäure nicht mehr als Verfälschungsmittel vor, ziemlich häufig trifft man dagegen Salpetersäure und in Folge von deren Zusatz Oxalsäure an.

8. Spirituosen.

Californischer *Grape Brandy* (Traubenbranntwein) enthielt nach Baumert (Landw. Ver.-Stat. **33**, 87) in 100 cbcm 38·24 g Alkohol, 0·0312 g Säure (als Essigsäure ber.), 0·148 g Extract und 0·008 g Mineralstoffe. Fehling'sche Lösung wird kaum merklich reducirt. — Clifford Richardson (Am. Ch. J. **7**, 425) fand unter verschiedenen von ihm untersuchten Whisky-Proben nur eine mit einem Alkoholgehalt über 44 Gew.-Proc., 3 Proben über 43 Proc., 3 Proben unter 42 Proc. und 22 Proben zwischen 42—43 Proc. Ein 6 Monate alter Branntwein enthielt 0·0337 Proc. feste Bestandteile, wogegen ein 4 oder 5 Jahre alter nicht über 0·2 Proc. enthält. In den Whiskysorten des Handels kommen gewöhnlich grössere Mengen fester Bestandteile vor, die offenbar von Substanzen herstammen, die als Geschmackscorrigens zugesetzt sind. — Francis Wyatt (Amer. Anal. **2**, 366, 455) hat Whisky mit folgenden Resultaten untersucht:

	Whisky des Handels	Neuer	4 Jahre alter
Spec. Gew.	0·95 (bei 60° F.)	1·0114 (t?)	1·0922 (t?)
Alkohol	46·0 Proc.		
Propyl-, Butyl-, Amyl-Alkohol	4·87 „	2·13 1·06 2·08	1·10 0·81 1·02
Aethylaeter	5·08 „	4·11	8·31
Ameisen-, Capron-, Capryl-Säure	0·58 „	0·52 0·06 0·04	0·28 0·13 0·02
Wasser, Zucker, Gerbsäure etc.	48·47 „		
Kupfer	—	Spuren	kein.

Reinke untersuchte Benedictinerliquör; s. S. 344.

X. Roques (Bull. soc. Chim. **47**, 303) beschreibt die Analyse des Kirschwassers. Die Untersuchung des durch Destillation gewonnenen Alkohols zerfällt in Prüfung des Geruchs auf Blausäure, seines Verhaltens zu Schwefelsäure und zu Permanganat, sowie zur ammoniakalischen Silberlösung.

Rommier (C. r. **108**, 390) stellt aus Trestern der weissen Trauben einen Branntwein her, welcher rein und aromatisch schmeckt. Derselbe (das. 1266) giebt eine Vorschrift zur Bereitung von Erdbeer- und Himbeerbranntwein. Rommier (J. Pharm. Chim. **14**, 387) setzt den oft beobachteten unangenehmen Geruch der Tresterbranntweine auf Rechnung gewisser Gärungspilze. — Herzfeld (Rep. an. Ch. **7**, 12) weist darauf hin, dass ein Branntwein seinen scharfen Geschmack mehr der Buttersäure, als dem Fuselöl verdankt, und dass man daher durch Zusatz von Soda oder Kalk zu der zu destillirenden Flüssigkeit einen milderen Branntwein erzielt.

Das Ebullioskop von Amagat (Bull. encouragem. 1886, 235) zeichnet sich dadurch aus, dass zur Ausgleichung des Barometerstandes neben dem Weinkessel noch ein Kessel zur Bestimmung des Siedepunktes des Wassers angebracht ist. — Zecchini (R. Soc. Enolog. Sperment. d'Asli 1886, 97; Chem. C. Bl. **18**, 204) berichtet über Anwendung der optischen Polarimetrie zur Prüfung der Liköre.

A. Stutzer und O. Reitmair (Ergänzungsh. II., No. 3 d. C. Bl. allg. Ges. 1886) berichten über die Beschaffenheit der im Kleinverkehr verkauften gewöhnlichen Trinkbranntweine und die Methode ihrer Untersuchung auf Fuselöle. Die Verff. haben die Untersuchungsmethode nach Traube[1]) mit derjenigen von Röse[2]) verglichen, die Unzuverlässigkeit der Furfurolreaction und der Methode von Stenberg-Savalle dargethan.

G. Bodlaender und J. Traube (Rep. an. Ch. **7**, 167) haben mittelst des Capillarimeters eine Reihe von Spirituosen auf ihren Fuselgehalt geprüft und stellen auf Grund der erlangten Resultate als Grenzzahl des in spirituösen Getränken zulässigen Fuselgehaltes die Zahlen 0·1—0·15 Proc. auf. — Baer (C. Bl. allg. Ges. **6**, 203) verlangt sogar, dass der in den Verkehr gelangende Branntwein vollständig gereinigt und fuselfrei sein muss[3]).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 323. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, S. 301. — [3]) Vgl. auch Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 365.

Ueber die Fabrication künstlichen Branntweins, besonders von Cognac, berichtet die Chem. Z. **11**, 313.

Beim Glühen eines Branntweinrückstandes (Brenn. Z. 1886, No. 52) zeigte sich ein deutlicher Geruch nach verbrennendem Gummi, der wahrscheinlich aus den Gummidichtungen am Brennapparate stammte. — Nach Th. Salzer (Pharm. Ztg. **32**, 14) rührt der häufig beim Eindampfen von Spirituosen wahrgenommene Vanillingeruch von einem Zusatz dieses Aromas behufs Verdeckung des Fuselölgeruches her, oder das Vanillin kann auch auf ganz natürlichem Wege in den Spiritus gelangt sein.

9. Thee.

Ein sog. Pecco (II. Sorte) des Handels bestand aus ca. 50 Proc. jungen Theeblättern, 20—22 Proc. älteren Blättern nebst Stielen. Der Rest war ein Gemenge von Weidenblättern mit den Blättern von *Prunus spinosa*, der Esche und auch einigen Fliederblättern. Der Wassergehalt dieses Thees betrug nach Kappel (Ber. über die V. Versamml. d. freien Ver. Bayer. Vertr. d. angew. Ch. zu Würzburg, 100) 8·2 Proc., die Asche 6·2 Proc., von der sich 60·2 Proc. im Wasser lösten, und welche Spuren Kupfer enthielt. — O. Kellner (Landw. Ver. Stat. **33**, 64) berichtet über die Zusammensetzung der Theeblätter in verschiedenen Vegetationsperioden. — A. Lösch (Pharm. Z. Russl. **26**, 177) modificirte das von Hilger[1]) angegebene Verfahren der Theïnbestimmung in der Weise, dass er die Fällung mit Bleiessig fortlässt und sofort das Theedecoct mit Magnesia verdampft. — Wilh. Kwasnik (Ind. Bl. **24**, 14) fand im Pecco 00, 1·42, im Pecco 1·37, Souchong 0·9, Imperial 0·92, Perl 0·87, Haysan 0·21 Proc. Theïn. Die zarten Blätter der ersten Ernte enthalten mehr Theïn, als die späteren Ernten, ebenso sind die natürlich gerollten Blätter theïnreicher als die durch Wärme gerollten. Gute Theesorten sollen zu mindest 0·6—0·7 Proc. Theïn, aber auch nicht mehr als 1·5 Proc. enthalten.

Um Aufgüsse oder Decocte von Thee, Kaffee und Cacao zu klären, giebt S. C. Davidson in Belfast (D. P. 37336) den Aufgüssen einen Zusatz von Borax, Aetzalkalien oder deren Carbonaten. Bei Thee-Aufgüssen werden die dieselben trübenden Bestandteile dadurch gelöst, bezw. in Lösung erhalten; bei Kaffee- und Cacao-Aufgüssen werden dadurch die trübenden Bestandteile niedergeschlagen.

10. Kaffee.

Francis Wyatt (Amer. Anal. **2**, 264) hat gerösteten und rohen Kaffee analysirt.

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 365.

	Roher	Gerösteter Kaffee	
		I	Cawatlin-Kaffee
Wasser	12·0 Proc.	0·87 Proc.	0·93 Proc.
Holzfaser	34·0 „	50·2 „	51·2 „
Fett	12·5 „	14·35 „	13·1 „
Zucker und Gummi	14·5 „	1·65 „	(1·9 Proc. Dextrin, 0·47 Proc. Zucker)
Legumin	13·5 „	23·0 „	10·25 Proc.
Coffein	2·5 „	0·43 „	0·76 „
Kaffeesäure . . .	4·0 „	4·10 „	3·97 „
Asche	7·0 „	4·4 „	4·65 „
davon löslich		80 „	75 „

B. H. Paul und Cownley (J. Pharm. Chim. **15**, 284) haben gefunden, dass der Caffeïngehalt in einer Anzahl Kaffeeproben ein nahezu constanter war und zwischen 1·20—1·39 schwankte. — Read (Amer. Anal. **2**, 232, 237) beschreibt folgende Kaffeesorten: 1) Arabischen Kaffee, 2) Java, 3) Singapore-Java, 4) Ceylon, 5) Brasilianischen Kaffee, 6) Jamaica, 7) San Domingo. — Der afrikanische Kola-Kaffe (Pharm. Z. Russl. **25**, 786) aus der Kolanuss enthält mehr Caffein, als die besten Thee- und Kaffeesorten. — Anlässlich mehrfacher Mitteilungen, dass Dattelkerne als Kaffeesurrogat Verwendung finden, giebt P. J. Hanausek (Chem. Z. 1886, 46) eine kurze Schilderung der anatomischen Verhältnisse des Dattelkernes.

11. Cacao und Chocolade.

F. Filsinger (Chem. Z. 1886, 143) beschreibt das nach dem Lobeck'schen Patent hergestellte lösliche Cacaopulver[1]) und rühmt die Güte des Fabrikates. — Einen löslichen Cacao fabriciren auch J. S. Fry und Sons in London ohne Anwendung von Chemikalien (Amer. Anal. **2**, 358). — Gebr. Stollwerk in Cöln (D. P. 35382[2]) modificiren ihren Kühlapparat für Chocolade und Cacao in der Weise, dass die Abkühlung oder Erwärmung der Luft, mit welcher die Chocolade oder der Cacao behandelt wird, jetzt durch ein entsprechend temperirtes Wasserbad mit einem weiten gewundenen Rohre erfolgt, durch welches die Luft mittelst Ventilators hindurchgeblasen wird.

P. Soltsien (Chem. techn. Centr. Anz. **4**, 777) fand, dass sich die Cacaostärke mit Jod ebenso intensiv blau färbt, als andere Stärkearten. Auf die leichte Löslichkeit der ersteren in Wasser basirt Verf. eine Prüfung von Cacaopräparaten auf fremde Stärke. G. Pennetier (Monit. Scientif. **31**, 249) bestimmt Getreidemehl in Chocolade auf mikroskopischem Wege.

Betreffs Analyse von Cacao und dessen Präparaten sei besonders auf die preisgekrönte Schrift von Paul Zipperer (Leop. Voss, Hamburg 1887) aufmerksam gemacht.

A. Tschirsch (Pharm. Ztg. **32**, 190) bringt ausführliche Mitteilungen über seine Untersuchungen der Eichelcacao-Sorten des Handels; jene zerfallen in eine mikroskopische und chemische Prüfung. Die chemische Analyse ergab folgende Resultate:

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **7**, S. 368. [2]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 389.

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	5·28	5·37	3·83	4·34
Fett	14·14	16.96	24.21	17·38
Gerbstoff auf Eichengerbsäure berechnet	1·95	—	—	—
Rohfaser	3·13	2·34	4·02	2·4
Cellulose	1·67	1·48	2·94	1·35
Asche	3·66	2·32	3·38	3·34[1]
Kohlehydrate (auf Stärke berechnet) incl. der im Cacao enthaltenen Stärke	44·93	31·83	43·56	56·93
Darin Traubenzucker (Dextrin)	24·26	23·48	22·11	26·35
Unveränderte Stärke	22·66	10·3	23·39	32·78
Von 100 Tln. Stärke sind unverändert geblieben (nicht dextrinirt)	50.43	32·35	53·69	55·64
In Wasser löslich	—	—	—	37.95

Verfasser empfiehlt vor allen besonders das Präparat I.[1])

Die Firma Fr. Collmar zu Besigheim a. N. bringt ein vorzüglich gereinigtes Cocosöl als Ersatz für das Cacaoöl (und auch für andere Fette) in den Handel. Hager (Pharm. Ztg **31,** 274) giebt verschiedene Reactionen zur Unterscheidung der Cacaobutter von der Cocosbutter und zum Nachweis von letzterer im Cacaofett (Fleckenprobe und spec. Gewicht).

12. Gewürze.

Pfeffer: T. E. Hanausek (Botan. C. Bl. **7,** 45) beschreibt ausführlich die Harz- und Oelräume in der Pfefferfrucht. — Chas. Heisch (Analyst 1886, 186) veröffentlicht Analysen von Handelspfeffer, sowie von Materialien, welche zur Verfälschung des Pfeffers dienen. — J. Röttger (Arch. Hyg. **4,** 183) liefert umfangreiche Beiträge zur Untersuchung des Pfeffers und kommt zu den Schlüssen, dass bei der Prüfung dieses Gewürzes ausgeführt werden müssen: 1) die mikroskopische Prüfung, 2) die Bestimmung des Gehaltes an Mineralbestandteilen, 3) die Feststellung des Wassergehaltes. Die Bestimmung des alkoholischen Extractes kann nur in speciellen Fällen von Bedeutung, niemals maassgebend sein. Ergänzend zur Seite stehen die nähere Untersuchung der Mineralbestandteile (in Wasser löslicher und unlöslicher Teile, Phosphorsäure und Alkalien) und ebenso die quantitative Bestimmung des Piperins (nach Cazeneuve und Caillol). — Jos. Herz (Rep. an. Ch. **6,** 362) veröffentlicht Beiträge zur Untersuchung gepulverter Gewürze. Aus Originalpfefferballen separirte er die groben Verunreinigungen; erstere enthielten 49 leichte zerbrechliche Früchte, 42 Proc. schwere harte Früchte, 5 Proc. Staub und Sand und 4 Proc. Stiele und andere Verunreinigungen. Der Aschengehalt der Blattstiele betrug 9·61 Proc., der Fruchtstiele 7·53 Proc., der leichter Pfefferfrüchte 6·67 Proc. und der schwerer 4·64 Proc. Verf. fand im gemahlenen Pfeffer

[1]) (Die Asche von IV enthält 35·62 Proc. Kali). I. Dr. Michaelis Eichelcacao (Deutscher E. C.), Fabrikanten Gebr. Stollwerk in Köln; II. Dansk Angern Cacao (Dän. E. C. Fabrikant Gustav Lotze, Apotheker Odense); III. Kronencacao (Deutsches Fabrikat) von F. Ad. Richter & Comp. in Rudolstadt; IV. Holländischer Eichelcacao von Kraepelien & Holm in Zeist.

Holzkohle und hält diesen Zusatz für einen absichtlichen, um die durch Sand erhöhte Aschenmenge herabzudrücken. — H. Weigmann (Rep. an. Ch. **6**, 399) untersuchte gleichfalls eine Reihe von Pfeffersorten, unter denen besonders eine Probe Acheenpfeffer (6·85 Proc.) und Lampong (7·34 Proc.) hohen Aschengehalt ergab. A. Halenke (Ber. über die V. Vers. der fr. Vereinig. bayer. Vertret. d. angew. Chem. zu Würzburg 1886, 21) stellte Normen für die Höhe des Aschengehaltes von Pfeffer auf; ein aus reinem Pfeffer hergestellter gemahlener schwarzer Pfeffer enthält nicht mehr als 6·5 Proc. Asche, der in Salzsäure unlösliche Rückstand beträgt nicht über 2 Proc.

J. Möller (Rep. an. Ch. **6**, 409) lenkt die Aufmerksamkeit auf ein Verfälschungsmittel für Pfeffer, Zimmt und Piment hin, auf die sogen. Matta, die Schalen (Spelzen) der Kolbenhirse (*Setaria germanica*). — Hanausek (Z. Nahrungsm.-Unters. u. Hyg. **1**, 24) beschreibt das mikroskopische (bezw. anatomische) Aussehen der Matta. Piment-Matta beschreibt J. Nevinny (ibid. 46). Vgl. auch Filsinger (Pharm. Post **19**, 365) Erkennung von Matta im Pfeffer. Kundrat (Chem. C. Bl. **18**, 318) fand unter 77 Pfeffersorten, welche in Pilsen im Handel waren, 42 mit Matta verfälscht. Zwei Wiener Muster gaben 10·92 bezw. 8·93 Proc. Asche.

In England kommt unter der Bezeichnung „Peperette“ oder „Poivrette“ ein Pulver in den Handel, welches als Verfälschungsmittel des gemahlenen Pfeffers dient. Campbell Brown (Analyst. 1887. Febr.) giebt die Analyse derselben.

Wender (Pharm. Centr. **28**, 196) berichtet über einen von der Firma W. Nadler & Co. in Budapest hergestellten Kunstpfeffer, welcher aus einem mit Paprikapulver gemischten Mehlteig bereitet ist. T. E. Hanausek (Z. österr. Apoth. Ver. **12**, 180) beschreibt diesen Kunstpfeffer eingehend.

Paprika. F. Strohmer (Biedermann's C. Bl. 1886, 215) hat Paprikasorten des Handels sowie echte Früchte von *Capsicum annuum* untersucht. Die letzteren bestehen aus 42 Proc. Samen und 58 Proc. Schalen. Schoten bester ungarischer Abstammung besassen folgende Zusammensetzung:

	Samen	Schalen	Ganze Frucht
Wasser	8·12	14·75	11·94
Protein	18·31	10·69	13·88
Fett	28·54	5·48	15·26
N-freie Extractstoffe	24·33	38·73	32·63
Rohfaser	17·50	23·73	21·09
Asche	3·20	6·62	5·20
Stickstoff	2·93	1·71	2·22

Drei Handelssorten enthielten

	Rosenpaprika		Königspaprika
	Prima	Secunda	
Bei 100 Proc. Flüchtiges	17·35	14·39	12·69
Protein	14·56	14·31	13·19
Aetherextract	14·43	15·06	13·85
Asche	5·10	5·66	7·14

(Der Königspaprika enthielt neben den Früchten noch Fruchtstengel und

etwas vom Fruchtboden). — J. Miklown (Weekly Drug. News 1886, 215) fand gepulverten spanischen Pfeffer öfter mit Roggenmehl und Curcunawurzel gefälscht und giebt eine Anleitung zur Erkennung dieser Zusätze.

Nelken. H. Unger (Pharm. Ztg. **32**, 168) fand den Aschengehalt von Ia. Zanzibar-Nelken (völlig stielfrei) zu 5·28 Proc. und in dem daraus dargestellten Pulver 5·07 Proc. Asche, eine mit Nelkenstielen versetzte Probe ergab 6·95 Proc. Asche. Es kommen Verfälschungen mit pulverisirtem Sandelholz und Ultramarin vor.

Ingwer. Gemahlener Ingwer enthält nach E. W. S. Jones (Analyst 1886, 75)

10·10 Proc.	Wasser	52·92 Proc.	Stärke
3·58 „	ätherisch. Extract.	19·12 „	Rohfaser
3·38 „	alkohol. „	4·80 „	Asche; davon
3·66 „	wässrigen „	0·35 „	Kieselsäure und Sand.

Der Stärkegehalt wurde nach der Diastasemethode von O'Sullivan bestimmt (J. Chem. Soc. 1884); Buchholz fand im gemahlenen Ingwer nur 19·75 Proc. Stärke. Nach Watson (Pharm. Ztg. **31**, 602) stammt ein Teil des ostasiatischen Ingwers nicht von Zingiber officin., sondern von einer Alpinia (Lukreu oder Bastard-Cardamom in Siam genannt).

Cardamomen. Jos. Herz (Rep. an. Ch. **6**, 362) teilt den Aschengehalt einiger Proben Ceylon-Cardamomen mit:

	Asche	in HCl. unlösl.	Fett
I. Käufliches Pulver	10·37 Proc.	2·19 Proc.	3·72 Proc.
II. „ „	14·14 „	4·66 „	—
III. Samen allein	9·66 „	3·49 „	2·97 „
IV. Schalen	13·41 „	2·43 „	—

Zimmt. Der Aschengehalt von 5 auf verschiedenen Boden cultivirten Zimmtproben (Ceylonzimmt) betrug nach Hilger (Arch. Pharm. (3) **24**, 826) 3·4—4·8 Proc., wovon 52—88 Proc. in Wasser löslich waren.

Safran. J. Herz (Rep. an. Ch. **7**, 1) sucht die Frage, welche für manche forensische Untersuchung Wichtigkeit besitzt, zu beantworten, ob Safran ein Gewürz oder nur ein Färbemittel sei.

Niederstadt (Arch. Pharm. (3) **25**, 73) fand im reinsten

Orléans-Safran	5·84 Proc.	Asche und	14 Proc.	Wasser
I. Bercelona „ prima . .	10·3 „	„	„ 16·7 „	„
II. „ „	14·65 „	„	„ 15·8 „	„
III. „ „	13·8 „	„	„ 19·8 „	„
IV. „ „	14·9 „	„	„ 17·6 „	„

Die Asche von I. Bercelona-Safran enthielt 10·19 Proc. Kochsalz; unverfälschter Safran besitzt nur 0·058 Proc. Safran wird häufig mit Santelholz, auch mit Glycerin oder Honig versetzt. Bester Safran ergab 13 Proc. Zucker. Nach Kayser (Ber. d. V. Vers. d. freien Ver. bayer. Vertret. d. angew. Ch. zu Würzburg 1886. 72) kommt auch mit Schwerspath verfälschter Safran vor. Derselbe wird mit Bariumchlorid angefeuchtet, getrocknet und mit Alkalisulfat benetzt und wieder getrocknet. — Nach Cazeneuve und Linossier (J. Pharm. Chim. 1886, 413) wird Safran mit Roccellin (Echtrot), Dinitrokresolkali, auch mit Binitronaphtol gefärbt.

Muskat. Frühling (Chem. Z. 1886 215) bespricht die Untersuchung gemahlener Gewürze, im speciellen die der Muskatblüte. Die der echten Macisblüte sehr ähnliche Bombay-Macis, welcher jedoch der Geruch und Geschmack des echten Gewürzes fehlt, ergab 5·8 Proc. Wasser, 39·2 Proc. Fett (dunkelorange gefärbt) und 1·42 Proc. Asche; die Nüsse derselben lieferten 8·0 Proc. Wasser, 38·2 Proc. Fett und 1·6 Proc. Asche.

Vanillezucker. Jos. Herz (Rep. an. Ch. **6**, 362) fand in einem Vanillezucker 10 Proc. Vanillin und Weizenstärke. Die Bestimmung des Vanillins nach Tiemann und Haarmann giebt nur annähernd richtige Resultate.

Senf. In neuerer Zeit wird nach H. Steffeck (Landw. Vers. Stat. **38**, 411) als Verfälschungsmittel für weissen Senf ein aus Indien stammender weisser Raps (*Brassica indica napus oleifera annua*) unter dem Namen „Gelbsaat" in den Handel gebracht.

13. Pilze.

Carl Theodor Mörner (Z. physiol. Chem. 1886, 809) hat eine Anzahl frischer und getrockneter Pilze untersucht und deren Nährwert bestimmt. Die ersteren, mit durchschnittlich 90 Proc. Wasser und 1·6 Proc. Eiweissgehalt, stehen den frischen vegetabilischen Nahrungsmitteln bedeutend nach. Die lufttrocknen Pilze mit ca. 14 Proc. Wasser und 13·5 Proc. Proteïnstoffen kommen dem Weizenmehl am nächsten. haben aber einen bedeutend geringeren Nährwert, als die übrigen getrocknen Nahrungsmittel, wie Erbsen und Bohnen. — E. Strohmer (Arch. Nyg. **5**, 322) analysirte den *Boletus edulis* (Hut, Stiel und den ganzen Pilz) und stellte den Nährwert desselben in Vergleich mit anderen Nahrungsmitteln; vgl. auch Sallet, Nährwert der Champignons (Chem. C. Bl. **17**, 41). — J. Uffelmann (Arch. Hyg. **6**, 105) bespricht ebenfalls den Eiweissgehalt und die Verdaulichkeit der essbaren Pilze, speciell der Champignons. — R. Böhm & E. Külz (Arch. experim. Pathologie **19**, 403) isolirten aus der essbaren Morchel eine Säure (die Helvellasäure $C^{12}H^{20}O^7$) von giftigen Eigenschaften und Cholin.

14. Essig.

H. Weigmann (Rep. an. Ch. **6**, 402) unterscheidet Weinessig von Essigsprit an den Bestandteilen des Weines, wie folgende Analysen zeigen:

	Essigsprit	Echter Weinessig	Weinessig aus Essigsprit + 20 Proc. Wein hergestellt
Spec. Gewicht	1·0177	1·0143	1·0107
Gesamtsäure (Essigsäure)	11·76 Proc.	8·05 Proc.	7·02 Proc.
Essigsäure (durch Destillation best.)	11·76 Vol. Proc. 11·55 Gew. „	7·88 Vol. Proc. 7·79 Gew. „	6·90 Vol. Proc. 6·83 Gew. „
Nichtflüchtige Säure (Weinsäure)	Spur	0·216 Proc.	0·145 Proc.
Alkohol	0·63 Gew. Proc.	1·19 Gew. Proc.	1·69 Gew. Proc.
Extract	0·301 Vol. „	0·875 Vol. „	0·654 Vol. „
Asche	0·033 „ „	0·121 „	0·089 Proc.
Darin Phosphorsäure	Spur	0·013 „	0·008 „
Weinstein	—	0·058 „	0·029 „
Freie Weinsäure	—	0·006 „	0·002 „
Glycerin	0·011 Proc.	0·147 „	0·087 „

M. Vizern (J. Pharm. Chim. (6) **13**, 394) kritisirt das Kohnstein'sche Verfahren zum Nachweise freier Schwefelsäure in Essig und giebt selbst eine Methode zum Nachweise dieser und von Salzsäure an. Zu einer Probe des fraglichen Essigs wird eine salzsaure Chlorbariumlösung, zu einer zweiten mit Kali neutralisirten Probe Salpetersäure und Höllenstein zugefügt. Hat das erstere einen Niederschlag erzeugt, so wird die vorhandene Gesamt-Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. 50 cbcm Essig werden eingedampft und geglüht, im Rückstand wird die gebundene Schwefelsäure ermittelt. Die Differenz beider Bestimmungen ergiebt die freie Schwefelsäure. In analoger Weise erhält man die freie Salzsäure. — Föhring (Pharm. Centr. **27**, 285) erkennt freie Mineralsäuren im Essig daran, dass Schwefelzink bei Gegenwart derselben im Essig Schwefelwasserstoff entwickelt. — H. Hager (ibid. 292) führt den Nachweis freier Mineralsäuren durch Gurgunbalsam (ostind. Copaivabalsam), welcher sich in reinem Essig nicht blauviolett färbt, wohl aber bei Anwesenheit von Schwefelsäure oder Salzsäure.

W. Fresenius (Z. an. Ch. **26**, 59) hat das Otto'sche Acetometer modificirt.

15. Conservirung von Nahrungsmitteln.

In Dingl. **263**, 68 wird ein Verfahren zur Conservirung von Nahrungsmitteln, speciell von Fleisch und Fischen durch Salzlösungen angegeben. Die Nahrungsmittel werden im Vacuum mit der Kochsalzlösung imprägnirt. — A. R. Rosen (Z. Fleischbesch. 1887, No. 47, Techniker **9**, No. 1) verpackt die Nahrungsmittel in Fässer von Stahl und imprägnirt sie mit einer Lösung von Borsäure, Weinsäure und Kochsalz (zusammen 3 Proc.) in 97 Tln. Wasser.

Leo Liebermann (Rep. an. Ch. **6**, 612) veröffentlicht seine Versuche, welche er über den Wert verschiedener Conservirungsmittel (Boroglycerid, Borax und Borsäure) und der Jones'schen Methode (Borsäure- und Salicylsäureimprägnirung) angestellt hat.

A. Schulte (Laborat. d. agricult. Chem. Vers. St. Münster 1887) analysirte eine Anzahl Gemüseconserven aus der Fabrik von C. H. Knorr in Heilbronn. Die Conservirung geschieht durch Dämpfen im Vacuumapparate und Trocknen mit erwärmter Luft.

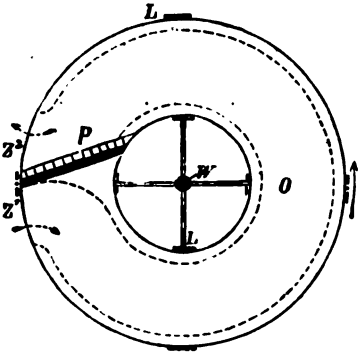
Zimmermann in Bauzen hat einen Trockenapparat für Obst und Gemüse angegeben (D. P. 35483).

H. Hencke & Comp. in Darmstadt (D. P. 35558)[1]) hat Neuerungen an seiner auch zur Herstellung von Futtermittelconserven bestimmten Darre angebracht. Bei ganz dünnflüssigen Producten ist es notwendig, dieselben, ehe sie auf die Walzenbatterie gelangen, durch Eindampfen zu verdicken. Zu dem Zwecke ist über derselben eine auf Rollen L horizontal über den Feuercanälen Z um die verticale Achse W rotirende Abdampfschale O angebracht. Das flüssige Product wird beim Feuereingang Z^1 continuirlich aufgebracht

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 324.

und beim Feuerausgang Z^2 durch eine feststehende Schabervorrichtung P abgeräumt. An Stelle der Walzenbatterie selbst kann ein einziger von innen geheizter Cylinder mit mehreren kleinen Druckwalzen angeordnet werden.

Fig. 215.



Einen Beitrag zur Frage der Gesundheitsschädlichkeit der Salicylsäure liefert K. B. Lehmann (Arch. Hyg. **5**, 483). Verf. hat zwei gesunde Arbeiter veranlasst, vom 23. November 1885 bis 21. Februar 1886 täglich in einem halben Liter Bier 5 cbcm einer 10procentigen Salicylsäurelösung zu nehmen. Während dieser Zeit erfreuten sich beide Personen des besten Wohlseins. Es ergiebt sich, dass $^1/_2$ g Salicylsäure pro Tag in reichlicher Flüssigkeit genossen unschädlich ist, auch wenn dieser Genuss monatelang fortgesetzt wird.

Eine Commission, bestehend aus Berthelot, Bergeron, Roussel, Proust, Brouardel, Vallin (Referent) u A., hat an den französischen Handelsminister, auf dessen Anfrage an die Académie de Médecine zu Paris, einen Bericht (Bull. de l'Acad. Med. de Paris (2) **16**, 583) über die Zulässigkeit der Salicylsäure als Zusatz zu Nahrungsmitteln, erstattet, worin ausgesprochen wird, dass durch ärztliche Beobachtung festgestellt ist, dass selbst schwache Dosen von Salicylsäure und ihrer Derivate, täglich und fortgesetzt zu sich genommen, bei schwachen und kranken Personen schädlich wirken können, und dass deshalb der Gebrauch der Salicylsäure für genannten Zweck zu verbieten sei.

Curtmann (Pharm. Post. **19**, 693) schlägt zum Nachweise der Salicylsäure vor, dieselbe in ihren Methyl- (Gaultheriaöl) oder Aethyläther überzuführen. — Henri Tappe (Bull. soc. Chim. **46**, 808) benutzt beim Nachweis der Salicylsäure in Nahrungsmitteln zur Extraction derselben ein Gemenge von Aether und Petroleumäther.

Ueber die hygienische Bedeutung des in Speiseconserven enthaltenen Bleis berichtet Rjältschevsky (Chem. C. Bl. **17**, 926).

B. Proskauer.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Kaffee, rohem	1 236 305	255	1 181 196	275
„ Cacao in Bohnen	36 880	19	33 022	2
„ Thee	17 826	66	18 894	63

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Butter, auch künstlicher	51 190	123 041	42 840	140 687
„ Arrac, Cognac, Rum, Franzbranntwein	42 243	1 138	56 971	1 499
„ Spiritus, roh und raffinirt (Sprit)	1 110	745 880	1 149	876 804
„ vorstehend nicht genannten Branntwein	3 554	18 873	5 124	18 975

XXXV. Düngemittel, Abfälle, Desinfection.

1. Düngemittel aus mineralischen und tierischen Stoffen.

Verarbeitung natürlicher Phosphate. Grunner (Chem. Z. 1885, 1829) macht Mitteilungen über das Phosphoritvorkommen in Spanien, insbesondere bei Lagrosan, südöstlich von Trujillo in Estremadura, bei Caceres in der gleichnamigen Provinz, bei Zarza la Mayor und Ceclaviu an der portugiesischen Grenze, gleichfalls in der Provinz Caceres.

Ueber die Zusammensetzung und Zersetzung des Redondaphosphats berichtet Tate (Journ. soc. chem. Ind. **5**, 570). Das Phosphat enthält im Durchschnitt 38·5 P^2O^5, 22 Al^2O^3, 10·5 Fe^2O^3, 6·5 unlösliche Silicate, 1 nicht ermittelte Bestandteile und Spuren von Kalk, 21·5 Wasser (Verlust beim Glühen); der Gehalt an Tricalciumphosphat berechnet sich danach zu 84 Proc. Das Phosphat lässt sich durch Schmelzen mit Alkalisalzen aufschliessen.[1]) Man war hierbei bis jetzt immer der Ansicht, dass zur Löslichmachung der Phosphorsäure die angewendete Menge Alkali so gross sein müsse, um aus der Phosphorsäure Triphosphat und aus der Thonerde Aluminat zu bilden. Verf. zeigt nun, dass schon mittelst einer nur zur Entstehung von Monophosphat ausreichenden Salzmenge fast alle Phosphorsäure löslich wird. Es können so 43 Proc. an Natriumsalz erspart werden. Beim Aufschliessen mittelst Kochsalz und Dampf oder mittelst Natriumsulfat und Kohle wurden 86·6 bezw. 91 Proc. Phosphorsäure, aber nur Spuren von Thonerde löslich gemacht. Durch Schmelzen mit Salpeter wurden 96·4 Proc. Phosphorsäure und 38·1 Proc. Thonerde löslich gemacht. Aus der nach einer dieser drei Methoden erhaltenen Lösung von Natriumphosphat kann durch Fällen mit Kalk Tricalciumphosphat erzeugt werden, das man durch Behandeln mit Schwefelsäure in lösliches Monocalciumphosphat umwandeln kann. — Das fein gepulverte Redondaphosphat erweist sich auch an sich als wirksames Düngemittel.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 333.

Kraut in Hannover führt nach D. P. 35533 mineralische Phosphate in einen Zustand über, in welchem sie leichter und rascher als im natürlichen Zustande durch Säuren und durch wässriges citronensaures Ammoniak zersetzt und gelöst werden und der Einwirkung der Atmosphärilien besser zugänglich sind. Man setzt soviel Kalk hinzu, dass im fertigen Fabrikat auf 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid (P^2O^5) mindestens 4 Mol. Kalk vorhanden sind; ferner fügt man einige Procente kohlensaures Alkali hinzu. Wendet man statt des letzteren schwefelsaures Alkali, schwefelsaure Kalimagnesia oder Kainit an, so setzt man noch so viel Kalk zu, als zur Ueberführung des darin enthaltenen Alkalisulfats in Carbonat erforderlich ist. Man formt die Mischung zu Steinen und brennt bis zur Sinterung.

Verarbeitung von Entphosphorungsschlacken. Eine sehr phosphorreiche Schlacke liefert das vom Peiner Walzwerk verarbeitete Roheisen der Iselder Hütte. Diese Schlacke wird von der Firma Bethge, Ohage & Totte in Magdeburg auf Phosphatmehl verarbeitet. Die Schlacke wird zunächst auf Brechwerken gebrochen, hierauf werden die gröberen Eisenstücke durch Magnete ausgezogen, dann wird die Schlacke erst auf Kollergängen, weiter auf Walzwerken und hierauf in sehr zweckdienlichen neueren Mühlen (sogenannten *Sectional mills*) weiter zerkleinert. Nach dem ersten Mahlen werden die noch in der Schlacke verbliebenen kleineren Eisenstücke durch Magnete herausgezogen, dann wird die Schlacke weiter gemahlen und durch Sieben in Korngrössen von 0·5, 0·4, 0·3, 0·2, 0·1 mm und in noch feineren Staub geschieden. Das Phosphatmehl enthält 20—24 Proc. P^2O^5 und 48—56 Proc. CaO. — Das Peiner Phosphatmehl der Firma Hoyermann in Nienburg a. d. Weser wird aus dem in der Thomashütte in Peine gewonnenen Material hergestellt und enthält 20—24 Proc. P^2O^5, 50 Proc. CaO, 5 Proc. MgO, 3—5 Proc. SiO^2, 20 Proc. indifferente Stoffe.

Klein (Chem. Z. **10**, 721) sowie Jensch (das. **10**, 820; Ber. **19**, 3093) finden, dass der Gehalt der Thomasschlacke an Eisenphosphoret ein äusserst geringer ist und nur etwa 1·5 Proc. beträgt. Das Eisenphosphoret verwandelt sich im Boden binnen eines Vierteljahres in Phosphat.

P. Wagner. Die Thomasschlacke, ihre Bedeutung und Anwendung als Düngemittel (F. Winter, Darmstadt 1887). Verfasser verwirft im Einklang mit anderen Forschern die Herstellung von Superphosphat und Präcipitat aus der Schlacke als zu teuer und als zwecklos. Das Kalkphosphat der Schlacke ist vermutlich wegen der Uebersättigung mit Kalk leichter im Boden zersetzbar als Phosphorit und andere natürliche Phosphate. Verfasser verwirft die Felddüngungsversuche und die Sandkultur-Versuche von Fittbogen und hat im Verein mit mehreren Anderen in der Versuchsstation Darmstadt Versuche mit natürlichen Böden angestellt, die in mehr oder weniger grossen Behältern sich befanden. Die Versuche ergaben in der Hauptsache, dass feingemahlene Schlacke ungleich wirksamer

ist, als gröbere, dass dagegen ein Mehl, dessen Teile ein Drahtsieb von 0·2 mm Drahtabstand passiren, einem solchen, dessen Körner durch ein 0·1 mm-Sieb hindurchgehen, annähernd gleichwertig ist. Es bewirken bei der feingemahlenen Schlacke, von welcher 80 Proc. durch das 0 1 mm-Sieb gehen, 200 kg Thomasschlackenphosphorsäure, im Frühjahr in den Acker gebracht, schon im ersten Sommer nach der Düngung den gleichen Mehrertrag wie 100 kg Superphosphatphosphorsäure.

Nach Märcker's Versuchen (CBl. Agric. Chem. 1887, 148) zeigte die Phosphorsäure der feingemahlenen Thomasschlacken durchschnittlich 50 Proc. der Wirksamkeit der wasserlöslichen Phosphorsäure und zwar auch in den besseren Bodenarten. Bei den im Moorboden ausgeführten Versuchen war die Phosphorsäure der Thomasschlacke gleichwertig mit der Phosphorsäure der Präcipitate. Es gelang jedoch nicht, selbst durch hohe Gaben von Thomasschlacke die durch die geringeren Mengen löslicher Phosphorsäure erzielten Mehrerträge zu erreichen, weshalb zu einer einseitigen Anwendung der Thomasschlacke in den besseren Bodenarten noch nicht geraten werden kann. Man wird vielmehr neben der Thomasschlacke noch wasserlösliche Phosphorsäure anwenden müssen, so für Gerste und Hafer 200 kg Thomasschlacke und 18 kg wasserlösliche Phosphorsäure, anstatt 36 kg der letzteren und für Zuckerrüben 400 kg Thomasschlacke und 36 kg wasserlösliche Phosphorsäure statt 72 kg der letzteren für den Hektar. Für die Wirksamkeit der Schlacke ist feinste Mahlung erforderlich.

Fittbogen (CBl. Agric. Chem. 1886, 520) hat vergleichende Düngungsversuche mit verschiedenen Phosphaten gemacht. Topfversuche ergaben, dass die Phosphorsäure in gemahlener Thomasschlacke (Peiner Phosphatmehl), Scheibler'schem Präcipitat und Nienburger Präcipitat, Patent Hoyermann, ungefähr halb so stark wirkt als in Monocalcium- und Dicalciumphospat und dass die Wirkung der drei Handelsphosphate sehr erhöht wird durch einen Zusatz von Humussäure oder humussaurem Calcium. Hier wie auch bei den Feldversuchen ist die Thomasschlacke hinter den aus ihr hergestellten Präcipitaten nicht zurückgeblieben, wozu wohl wesentlich ihre feine Verteilung beiträgt. Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure liefert kein zutreffendes Bild von der Wirksamkeit der drei Phosphate; es wurde gefunden: für das Scheibler'sche Präcipitat 12·4 Proc. (1·2 wasserlöslich) bei 31·4 Gesamtphosphorsäure, für das Nienburger Präcipitat 11·1 Proc. (bei 21·7 Proc. Gesamtphosphorsäure und für die Thomasschlacke 5·73 Proc. citratlösliche P. bei 19 Proc. Gesamtphosphorsäure. Bei den Feldversuchen auf einem an Phosphorsäure nicht armen Boden wirkten die angeführten Phosphate ungefähr ebenso stark wie Superphosphat und unter einander ziemlich gleich. Zu Gunsten der Thomasschlacke spricht aber der Umstand, dass sie dasselbe Resultat mit dem geringsten Kostenaufwand erreichen lässt.

Rimpau, das. S. 524, kommt in Betreff der Düngung von Niederungsmoor ebenfalls zu dem Resultat, dass Präcipitat und Thomasschlacke sich als gleichwertig erweisen. Vgl. auch das. S. 732, 744, 815, 824, 826.

Zur Bestimmung des Feinheitsgrades der gemahlenen Thomasschlacke benutzt die Moor-Versuchsstation Bremen nach CBl. Agric. Chem. 1887, 69 Schüttelwerke von A. F. Weiland in Bremen und schüttelt damit, nachdem die groberen Stücke aus dem ganzen Muster durch ein 1·5 mm Sieb entfernt und gewogen sind, von dem Durchgesiebten eine Probe von 50 g eine halbe Stunde in einer Siebtrommel, welche mit Drahtgase No. 100 (glattes Gewebe) von Amandus Kahl in Hamburg bespannt ist. Der auf dem Sieb verbleibende Rückstand wird gewogen. Die Differenz 100 minus Rückstand ist die gesuchte Grösse, von der noch die den ganz groben Teilen entsprechende Menge abzuziehen ist. Die Schlacke soll so mindestens 75 Proc. Feinmehl geben, welches durch das Sieb No. 100 hindurchgeht und somit eine Korngrösse unter 0·03 qmm besitzt.

G. Deumelandt in Potsdam gewinnt freie Phosphorsäure und Alkaliphosphate aus Thomasschlacke und anderen basischen Phosphaten mittelst Oxalsäure und deren Alkalisalzen. (D. P. 38282). Das Verfahren beruht darauf, dass die Phosphate durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Oxalsäure und Ammoniak oder durch Behandlung mit Ammoniumoxalat ihre Basen an die Oxalsäure und die Phosphorsäure an das Ammoniak abgeben. Die Schlacke wird mit Oxalsäurelösung gekocht, wobei sämtliche Phosphorsäure neben Eisen und Mangan in Lösung gehen, während Calciumoxalat etc. ungelöst bleibt. Durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung fällt Eisen- und Manganoxalat aus; Ammoniumphosphat, -oxalat und Kieselsäure bleiben gelöst; nach dem Eindampfen krystallisirt Ammoniumoxalat heraus; den Rest desselben fällt man mittelst sauren Calciumphosphats aus. Die verbleibende Lösung von Ammoniumphosphat und Kieselsäure giebt durch Abdampfen und Glühen Ammoniak und einen Rückstand von Phosphorsäure und Kieselsäure, aus dem durch Schmelzen mit Chlorkalium und Chlornatrium Salzsäure neben Alkaliphosphat und Kieselsäure dargestellt werden. Die erhaltenen Oxalate werden durch Salz- oder Schwefelsäure zersetzt, um freie Oxalsäure zu geben, oder sie werden zur Wiederherstellung von Alkaliphosphat mit Alkalilauge gekocht. Aus der Thomasschlacke werden vor der Verarbeitung die freien Basen zweckmässig nach dem Verfahren des Patentes No. 32958 durch Salmiak abgeschieden.[1])

Hänisch und Schroeder in Neumühl-Hamborn a. Rhein haben ein Verfahren zur Extraction von phosphorsaurem Kalk aus Phosphaten angegeben (D. P. 37209). Tricalciumphosphat wird in der Kälte von Schwefligsäure gelöst und fällt in der Siedehitze unter Entwickelung der Schwefligsäure wieder aus. Man bedient sich dieser Eigenschaft, um die in Schwefligsäure unlöslichen Bestandteile der Rohphosphate vom Tricalciumphosphat zu trennen. Enthalten aber die Phosphate kohlensauren Kalk oder freien Kalk, so gehen dieselben mit dem Calciumphosphat in Lösung und werden beim Kochen als Sulfite mit ausgefällt. Um dies zu

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 375.

verhindern, werden kohlensaurer Kalk und freier Kalk vor der Behandlung mit Schwefligsäure an Schwefelsäure gebunden und dadurch in Schwefligsäure unlöslich gemacht. Bei Thomasschlacke empfiehlt es sich, das mit Schwefelsäure behandelte Pulver zu Ziegeln zu formen, in einem Calcinirofen zur Rotglut zu erhitzen, die so erhaltenen porösen Massen zu zerkleinern und dann mit Schwefligsäure systematisch auszulaugen. Da durch das Kochen der mittelst Schwefligsäure erhaltenen Phosphatlösung nicht sämtliche Schwefligsäure ausgetrieben werden kann, so wird zur Entfernung aller Schwefligsäure durch die noch heisse Lösung ein Strom kalter Luft geblasen. Hierdurch wird zugleich die Lauge abgekühlt, so dass beim nachherigen Filtriren die etwa noch vorhandenen Spuren von Schwefligsäure nicht entweichen und die Arbeiter belästigen. (D. P. 38120.)

T. Twynam in Midlesborough, Yorkshire, hat im E. P. 6866 vom 5. Juni 1885 mehrere Verfahren angegeben, um basische Schlacken auf Alkaliphosphate zu verarbeiten. Zu dem Zwecke wird die Schlacke mit einem Alkalicarbonat geschmolzen. Statt dessen kann man auch Alkalihydroxyd oder -sulfat oder -chlorid verwenden. Bei Anwendung eines Sulfates ist eine oxydirende Atmosphäre erforderlich; die sich entwickelnde Schwefligsäure wird condensirt, während man bei Benutzung von Alkalichlorid einen Dampfstral auf die Schmelze einwirken lässt, wodurch Salzsäure frei wird. Die Menge Alkali, welche die grösste Ausbeute an löslichem Phosphat giebt, muss jedesmal durch einen Vorversuch festgestellt werden. Man kann auch die Schlacke fein mahlen und dann mit oder ohne Druck mit einer concentrirten Lösung eines Alkalicarbonats oder Hydroxyds kochen. (Vgl. S. 138)

Baron M. von Maltzan in Doberan (Mecklenburg). Verarbeitung von Kalk oder kohlensauren Kalk enthaltenden Phosphaten (D. P. 36366). Der freie Kalk oder der kohlensaure Kalk werden in Sulfat übergeführt, indem man die Phosphate mit Wasser und Schwefligsäure behandelt und die Masse ev. zusammen mit der darüber stehenden Flüssigkeit zur Trockne bringt und im Luftstrom ev. unter gleichzeitiger Verwendung von Wasserdampf glüht. Enthalten die Rohphosphate Eisen oder Mangan, so werden sie zunächst nach D. P. No. 32096 oder wie oben mit Schwefligsäure behandelt. Die Lösung wird dann eingedampft und der Rückstand erst unter Luftabschluss und dann unter Luftzutritt ev. unter Verwendung von Wasserdampf geglüht. Bei diesem Verfahren soll aus dem Calciumsulfit durch Glühen bei Luftabschluss Schwefelcalcium entstehen und dieses soll das Eisen- bezw. Manganphosphat zersetzen. Bei Glühen unter Luftzutritt werden dann die Metalle in Oxyde übergeführt. (Vgl. D. P. 36364.) Man kann bei diesem Verfahren vor oder nach der Behandlung mit Schwefligsäure oder vor dem Glühen eine dem Eisenphosphat äquivalente Menge von Alkalichlorid hinzusetzen, wodurch das Eisenphosphat beim Glühen in Chlorür und dieses in Eisenoxyd übergeführt wird. Zur Darstellung von Magnesiumphosphat wird nach demselben (D. P. 37333) die Lösung von

Kalkphosphat in Schwefligsäure mit Magnesiumsulfat versetzt. Die von dem sich ausscheidenden Gyps abfiltrirte Lösung wird mit Magnesiumoxyd, -hydroxyd oder -carbonat versetzt, wodurch Magnesiumphosphat ausgefällt wird. Die überstehende Lösung von Magnesiumsulfit wird durch oxydirende Mittel (Luft etc.) wieder in Sulfat übergeführt, welches zur Abscheidung des Kalkes einer neuen Menge mit Schwefligsäure in Lösung gebrachter Kalkphosphate dient. (Vgl. auch S. 154).

Baron von Maltzan in Doberan hat ferner das im D. P. 32096[1]) von Dietrich angegebene Verfahren zur Verarbeitung unreiner Rohphosphate abgeändert (D. P. 36374.) Die Aetzkalk oder Calciumcarbonat enthaltenden Rohphosphate werden nach dem Hauptpatent bei 400° C. mit Schwefligsäure behandelt und dann einer Oxydation unterworfen. Die Oxydation soll nun fortfallen. Dafür werden die mit Schwefligsäure behandelten Rohphosphate auf Präcipitat (Dicalciumphosphat) verarbeitet, indem man die eine Hälfte mit so viel Mineralsäure versetzt, dass alle Phosphorsäure in Lösung geht und dann die andere Hälfte hinzugiebt, wodurch die gesamte Phosphorsäure in Dicalciumphosphat übergeführt wird. Das Verfahren kann auch auf nach D. P. 36366 vorbehandelte Rohphosphate Anwendung finden. Man kann ferner die Reaction in der Weise ausführen, dass man das ganze Rohphosphat direct mit der zur Bildung von Dicalciumphosphat erforderlichen Menge Säure behandelt. Schliesslich kann man auch die Kalkphosphate auf Bimagnesiumphosphat verarbeiten, indem man sie unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Zusatz von Magnesiumsulfat mit Schwefligsäure sättigt und die Lösung mit Magnesia, Magnesiumhydroxyd, Magnesiumcarbonat oder Magnesiumtriphosphat fällt.

Nach dem D. P. 36380 kann die zur Vorbehandlung der Aetzkalk enthaltenden Rohphosphate dienende Schwefligsäure durch Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltende Gase ersetzt werden, indem man aus dem Aetzkalk durch Schwefelwasserstoff Sulfide bildet und diese durch Glühen bei Luftzutritt in Calciumsulfat überführt. (Vgl. auch S. 138 f.)

Stickstoffdünger. Märcker (CBl. Agric. Chem. 1886, 233, 448) bespricht die Frage, ob bei dem jetzigen Preise von schwefelsaurem Ammoniak eine Düngung mit diesem Salze noch vorteilhaft ist gegenüber der Anwendung von Chilisalpeter. Er bejaht die Frage für den Fall, dass der Ammonstickstoff um ein Viertel billiger ist, als der Chilisalpeterstickstoff und für die Düngung des kalkreichen, sorgfältig cultivirten Lehmbodens. In diesem wirkt das schwefelsaure Ammoniak sicher bei den meisten Feldfrüchten. Eine Ausnahme hiervon bilden die Futterrüben und Zuckerrüben, für welche die Ammoniaksalze nicht die geeignete Form der Stickstoffdüngung darstellen und Chilisalpeter anzuwenden ist. Durch eine im Verhältnis von 4 zu 3 stärkere Stickstoffgabe, also Verwendung von entsprechend mehr schwefelsaurem Ammoniak, darf man bei Winterweizen,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 371.

Gerste und Kartoffeln dieselben Erträge erwarten, als bei Düngung mit Chilisalpeter. Zu einer Anwendung ammoniakalischer Düngemittel neben dem Stalldünger ist jedoch keinesfalls zu raten, da die Wirkung ganz unbefriedigend ist.

Bei der Conservirung und Desinficirung von Schlächtereiblut hat Alex Müller (Landw. Vers.-Stat. **32**, 301) folgende Erfahrungen gemacht. Zur Verarbeitung von Blut auf Dünger sind Beimengungen von Torfmull und Kalk sehr zu empfehlen. Zur Verhütung sanitärer Missstände leisten Zusätze von Manganchlorür und von Salzsäure nicht viel. Dagegen schützt freie Schwefligsäure das Blut gut gegen Fäulnis und zwar so lange, als sie nicht durch den Luftsauerstoff oxydirt ist. Gebundene Schwefligsäure wirkt weniger stark; es ist deshalb bei Anwendung des jetzt viel benutzten doppelschwefligsauren Kalks ein entsprechender Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu machen.

Nach von Stein in Gr. Kochberg bei Rudolstadt a. S. wird zur Darstellung eines Blutdüngers (D. P. 36094) das Blut mit saurem phosphorsaurem Kali durchgearbeitet und dann mit so viel Potasche oder Melasseschlempe-Asche versetzt, dass das saure phosphorsaure Kali in neutrales Salz verwandelt wird. In die Masse wird Chilisalpeter und Blutmehl eingerührt. Die Mischung wird zum Trocknen ausgebreitet und dann mit einem Gemenge aus Dextrin, calcinirtem Kaliummagnesiumsulfat und kaltwasserlöslichem Natriumsilicat trocken gemischt und hierauf gut getrocknet. Der Dünger ist hauptsächlich zum Samendünger bestimmt und soll an vorher mit Dextrin präparirten Samenkörnern gut haften.

Diverse Dünger. Ueber die Wirkung der Schwefelsäure als Düngemittel[1]) hat Farsky (CBl. Agric. Chem. 1886, 453) Versuche angestellt, nach denen sowol das Aufschliessen der Composterde mit Schwefelsäure, als auch die directe Schwefelsäuredüngung nicht vorteilhaft ist.

Die Kalkabfälle der Zuckerfabriken haben nach Holdefleiss und Strohmer (CBl. Agric. Ch. 1886, 277) verschiedenen Düngewert, je nachdem sie Scheideschlamm oder der bei Entzuckerung der Melasse abfallende Elutionskalk oder Substitutionskalk sind. Der Scheideschlamm enthält die gerinnbaren Eiweissstoffe, die Phosphorsäure und die Magnesia des Saftes, vom Kali nur geringe Mengen. Der Melasseentzuckerungskalk dagegen ist stickstoffärmer und fast frei von Phosphorsäure und Magnesia. Der Schlamm ist überall da als Dünger angebracht, wo man dem Boden Kalk zuführen will, doch ist bei dem Scheideschlamm der Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure nicht unbeträchtlich, insofern als er im nassen Zustande mit 41 Proc. Wasser durchschnittlich etwa 0·3 Proc. Stickstoff, 0·9 Proc. Phosphorsäure enthält.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 398.

2. Städtische und gewerbliche Abfallstoffe.

Massey-Mainwaring und Edmunds in London reinigen Abwässer, indem sie Flüssigkeiten mit Luft oder Gasen sättigen und dann diese Flüssigkeiten mit den zu reinigenden Abwässern unter Druck vermischen. Die ausgefällten Stoffe werden auf irgend eine Weise aus den Abwässern gewonnen. (D. P. 35935.) Dieselben haben auch zur Behandlung von Abwässern mittelst atmosphärischer Luft eine Einrichtung angegeben, welche aus einer oder mehreren geraden oder gebogenen Röhre besteht, durch welche ein Strom des zu behandelnden Abwassers beständig zuerst abwärts fliesst und dann aufwärts steigt, und welche an ihrem unteren Ende oder nahe bei demselben mit einer anderen Röhre in Verbindung stehen, durch die atmosphärische Luft oder sauerstoffreiches Wasser in das zu behandelnde Abwasser geführt wird, damit die organischen Stoffe in den Abwässern oxydirt werden. Statt der Röhren kann auch ein durch eine verticale, von oben bis nahe an den Boden reichende Scheidewand in zwei Abteilungen geteilter Brunnen *c*, welcher am Boden oder nahe am Boden mit der Druckluftröhre in Verbindung steht, Anwendung finden. (D. P. 36242.)

Fig. 216.

Nach Wolff (Ztschr. Ver. deutsch. Ing. **31**, 100) eignen sich aufgeschlossene Schlacken zum Klären von Schmutzwässern wegen ihres Eisengehaltes. Puddelschlacke mit bis 54 Proc. Eisen, und Schweissschlacke mit bis 48 Proc. Eisen liefern durch Aufschliessen mit Säuren Präparate, die nahezu 30 Proc. Eisen neben löslicher Kieselsäure und mehr oder weniger Phosphorsäure enthalten und die im aufgeschlämmten Zustande mit Kalk vermischt trefflich geeignet sind, Sielwässer durch Fällung fäulnisunfähig zu machen. Bessemerschlacke kann ebenso wie Schweissschlacke angewendet werden. Thomasschlacke wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Der sich abscheidende Gypsschlamm kann den aus den Schmutzwässern niedergeschlagenen Schlammmassen zugesetzt werden.[1])

Nach H. Wagener und A. Müller in Berlin (E. P. 629/1885 und D. P. 36714) werden städtische Abfallwässer zur Reinigung zuerst durch Siebe mit verschieden weiten Maschen von den suspendirten Teilen getrennt. Die filtrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von Thonerde mittelst Kalk gefällt. Nach Absonderung des Schlammes lässt man sie in einer Kammer über eine Reihe von Trögen herablaufen. In derselben Kammer sind andere Tröge über einander und zwischen den vorigen angeordnet, über welche Schwefelsäure herabfliesst. Man erzeugt in der Kammer ein

[1]) Vgl. Nahnsen im Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 380.

Vacuum, wodurch das in der Flüssigkeit enthaltene Ammoniak frei wird, sodass es von der Schwefelsäure absorbirt wird. Aus den durch Siebe abgeschiedenen Senkstoffen werden zunächst die fetten Säuren und Fette extrahirt und die Faserstoffe abgeschieden, der Rest wird mit Kalk gemischt als Dünger verwendet oder in Generatoren unter Einleiten von Dampf vergast. Aus den Vergasungsproducten wird in bekannter Weise Teer und Ammoniak abgeschieden; der nicht condensirte Teil wird für Leucht- oder Heizzwecke verwendet. Die im Generator zurückbleibende Asche enthält viel Phosphorsäure; sie wird direct oder nach der Behandlung mit Säure als Dünger benutzt.

Carl Liesenberg in Münsterberg reinigt Abwässer mittelst Alkaliferrits bezw. Alkaliferritaluminats. (D. P. 37882.) Zur Herstellung des Natriumferrits wird fein gepulvertes Eisenerz oder ein eisenhaltiges Mineral, wie Bauxit, Thoneisenstein und dergl. mit Soda in einem Flammofen geschmolzen. Bei Verwendung von Bauxit oder dergl. entsteht eine Doppelverbindung von Natriumferrit und Natriumaluminat. — Die Abwässer werden zunächst mit Kalkmilch versetzt, bis sie schwach alkalisch reagiren. Hierauf fügt man das Natriumferrit hinzu, wobei sich Eisenoxydhydrat ausscheidet, das die Bildung von Schwefelwasserstoff verhindert und viele der in Lösung befindlichen unorganischen und organischen Verbindungen ausfällt.

Nach F. Hille in London (E. P. 1279/1884), werden städtische Abflusswässer zur Reinigung, nachdem sie durch Siebe von groben Beimengungen getrennt sind, mit einer Lösung von Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid, oder Ferrichlorid oder Alaun oder einer Mischung dieser Körper versetzt und dann in Absatzgruben geleitet, wo man ihnen noch Kalkwasser und ev. rohe Carbolsäure zugiebt. Es entsteht ein schwerer Niederschlag, der nach dem Absetzen und Trocknen in Kuchen gepresst, gemahlen und mit Kainit oder einem künstlichen Düngemittel gemischt wird.

F. Maxwell Lyte in London will zur Reinigung von Abflusswäs'sern (E. P. 900 und 6054/1885) die organischen Stoffe derselben durch Aluminiumhydroxyd niederschlagen, welches man in der Flüssigkeit bildet, indem man ein lösliches Aluminat (Natriumaluminat), entweder mit einer Säure, oder mit einem sauren Salz bezw. Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid oder auch mit einem löslichen Salz von Calcium, Zink, Magnesium oder der Erd- und Schwermetalle zersetzt und zwar besonders mit Calciumsulfat oder -chlorid.

J. M. H. Munro in Downton, Wiltshire, S. H. Johnson und C. C. Hutchinson in Stratfort, Essex, benutzen zur Reinigung von Abflusswässern nach E. P. 7759/1885 basische Schlacke, welche mit Schwefelsäure von 1·5 spez. Gew. versetzt ist, um die Basen zu binden und die unlöslichen Phosphate löslich zu machen. Das Product fügt man zu den Abflusswässern hinzu, die vorher mit einem Ueberschuss von Kalkmilch versetzt sind. Der sich absetzende Schlamm wird mit weiteren Mengen von aufgeschlossener Schlacke oder mit Kalksuperphosphat oder auch mit ba-

sischer Schlacke gemischt und dann in Filterpressen abgepresst. Er ist dann als Dünger verwendbar.

Nach J. Hanson in Wakefield (E. P. 9587/1884) sollen städtische Abflusswässer, faulige Wässer, sowie feste oder flüssige Verunreinigungen durch Zusatz von Sodarückständen oder einer Lösung derselben geruchlos gemacht werden.

Friedr. Breyer in Wien stellt nach D. P. 37900 sehr feine Asbestfasern her, die zur Bereitung dünner Filzschichten (Asbestmikromembrane) dienen; letztere müssen Fasern und Stäbchen von weniger als $^1/_{10000}$ mm enthalten, wenn sie ihrem Zwecke, der Zurückhaltung mikroskopisch kleiner Organismen, genügen sollen. Elastischer Asbest wird durch Mahlen auf einem Kollergange zu einer Wolle zerkleinert. Diese wollartigen Fasern werden auf einer Gläser'schen Favoritamühle gemahlen, bis die Faserlänge nicht über 5 mm und die Dicke der Faser ca. $^1/_{1000}$ beträgt. Die Masse wird dann nass mit dem gleichen Gewicht von gekörntem krystallinischen, kohlensauren Kalk, gekörnter kohlensaurer Magnesia oder auch von gekörnten Muschelschalen auf einer Farbenreibmühle oder der sog. Favoritamühle zu einem homogenen Brei verrieben. Der Brei wird hierauf mit Wasser verdünnt und mit Salz- oder Salpetersäure versetzt, bis die Carbonate zersetzt sind. Die hierbei entweichende Kohlensäure lockert die Asbestfasern auf. Der Stoff ist nun zur Verwendung geeignet.

Paul Fliessbach in Kurow bei Zelasen, Pommern, will zur continuirlichen Entfärbung und Filtration von Flüssigkeiten carbonisirte, d. h. mit fein zerteilter Kohle bedeckte Faserstoffe verwenden, die er nach einem eigenthümlichen Verfahren gewinnt. (D. P. 37082.)

Olof Fredrik Oeberg in Stockholm stellt nach D. P. 37349 Filterkörper aus plastisch poröser Kohle her und versieht sie mit einem für Mikroorganismen undurchdringlichen Mantel aus Cement.

A. Müller teilt Analysen der Abwässer der Poudrettefabrik von Buhl & Keller in Freiburg i./B. mit (CBl. f. Agric. Chem. 1886, 712) und bespricht kurz die Aufarbeitung. Das rohe Abwasser von der Ammoniakdestillation wird mit schwefelsaurer Thonerde geklärt und kann dann in geringeren Mengen in einen Fluss oder wasserreichen Bach abgelassen werden, sonst aber zur Berieselung benutzt werden. In letzterem Falle erscheint eine Klärung entbehrlich, wichtiger ist es, dasselbe geruchlos zu machen, was durch Einhaltung möglichster Neutralität anzustreben ist. Lieber lässt man die Abwässer eine Spur alkalisch und beseitigt den Fäulnisgeruch dann durch Chlorkalk, als dass man den bei saurer Reaction auftretenden Buttersäuregeruch vorherrschen lässt. Das Verlangen nach völliger Klärung dürfte am besten durch Filtration über faserigen Moostorf (Torfstreu) zu erreichen sein. Das dadurch sauer gewordene Abwasser müsste nachträglich mit Aetzkalk neutralisirt werden.

Fäcalguano von v. Podewils enthielt nach Ulsch 12·2 Feuchtigkeit 23·1 Mineralstoffe, 3·8 Phosphorsäure, 8·7 Stickstoff, 2·5 Kali, 3·9 Natron.

Düngungsversuche damit ergaben nach Lehnert (CBl. Agric. Chem. 1887. 88) eine entschiedene Wirkung des Düngers. Auch die Nachwirkung scheint eine bedeutende zu sein.

Allx. Müller (Allg. Brauer- u. Hopfenz., **25**, S. 1549) bespricht den Einfluss verschiedener Zusätze auf die Gärung von Abwässern, die reich an Kohlehydraten sind, wie die Abwässer der Zuckerfabriken; er schlägt auf Grund derselben zur Reinigung der Zuckerfabrikabwässer eine kräftige Gärung unter Zusatz von Kalk und Harn mit nachfolgender Berieselung vor und warnt besonders vor starker Belastung des Ackerbodens mit Kohlehydraten als einer Ursache schädlicher Versäuerung. Vgl. auch S. 288 f.

Zerning & Eschenhorn in Berlin haben einen Apparat zur Umwandlung von Fäcalien in Brennmaterial construirt (D. P. 35878).

3. Analytische Verfahren.

Phosphorsäurebestimmung. Emmerling (Landw. Vers.-Stat. **32**, 429: Chem. Ind. 1886, 221) bestimmt die lösliche Phosphorsäure in Superphosphaten, indem er die Superphosphatlösung mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium versetzt und dann Natronlauge zutröpfelt. Die Phosphorsäure fällt fast vollständig als Tricalciumphosphat aus. Man kann so die Superphosphatlösung sehr annähernd genau mit Normalnatronlauge titriren, wenn man gleichzeitig die zum Neutralisiren der freien Säure erforderliche Menge Natron ermittelt und diese abzieht. Die Fällung der Phosphorsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$CaH^4(PO^4)^2 + 2\,CaCl^2 + 4\,NaOH = Ca^3(PO^4)^2 + 4\,NaCl + 4\,H^2O.$$

Als Indicator dient Phenophtalein. Die Violetfärbung tritt in dem Moment ein, in welchem alle Phosphorsäure als Triphosphat ausgefällt ist. Die freie Säure wird durch einen besonderen Versuch ermittelt, wobei Methylorange als Indicator dient. Bei einer Reihe von Versuchen gab die Methode im Vergleich zur Uranmethode Differenzen von höchstens $^1/_3$ Proc.

Nach den Verhandlungen des Vereins deutscher Düngerfabrikanten (Chem. Ind. 1886, 183) giebt die Wagner'sche Ammon-Citrat-Analyse sehr exacte Resultate. Die Flüssigkeit löst sehr nahe die Menge Phosphorsäure, welche im Boden löslich ist, und dies wird durch eine Beobachtung von Henneberg erklärt, wonach sich an den Pflanzenwurzeln eine Flüssigkeit ausscheidet, welche der in der Wagner'schen Analysenmethode angewendeten entspreche.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten, auch bei Anwesenheit von viel Thonerde und Eisen, empfiehlt Laubheimer (Chem. Z. 1885, 1870) eine Phosphatmenge, welche 0·1 bis 0·2 g P^2O^5 enthält, in 25 bis 50 cbcm Wasser zu lösen und 10 cbcm, bezw. wenn viel Eisen zugegen ist, 20 cbcm concentrirter Citronensäurelösung hinzuzufügen. Man setzt einen grossen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, fällt mit Chlormagnesium-Mischung und filtrirt nach 24 Stunden, nachdem man sich

durch Prüfung des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates mit Molybdänlösung von der vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure überzeugt hat.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasphosphat bewirkt Loges (Rep. analyt. Chem. **7**, 85) durch Aufschliessen mit Schwefelsäure, Eindampfen bis zum Rauchen der Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Titriren mit Molybdänlösung. Die beim Zusatz der letzteren entstehende tiefblaue Lösung verschwindet sofort beim Erwärmen. Nach dieser Methode wurden im Mittel 0·05 Proc. Phosphorsäure mehr gefunden, als nach der Salzsäure-Methode von Klein (Chem. Z. 1886, 52). Die Aufschliessung scheint hier eine vollständigere zu sein.

Stickstoffbestimmung. Rindell und Hannin (Z. analyt. Chem. **25**, 155) wenden bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung das von Pfeiffer und Lehmann [1]) angegebene, mit Perlen beschickte Sicherheitsrohr an, um bei der Destillation des Ammoniaks ein Ueberreissen des Natrons zu verhüten, umgeben dasselbe aber mit einem von Dampf durchströmten Mantelrohr.

Ueber die Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung haben noch v. Asboth (Chem. Centr.-Bl. 1886, 161), Jodbauer (das. 443) und Arnold (Z. chem. Ind. 1887, 4) Versuche angestellt, welche insbesondere die Anwendung der Methode für Nitrate betreffen.

Bestimmung des Stickstoffs nach den Vereinbarungen der Commission französischer und belgischer Chemiker (Chem. Ind. 1886, 237).

Bestimmung von Aluminium, Eisen, Kalium. Bestimmung des Aluminiums und Eisens in Phosphaten und Düngemitteln (Thomson, J. soc. chem. Ind. 1886, 152). Heisses Wasser ist im Stande, gefälltes neutrales Aluminium- und Eisenphosphat zu zersetzen. Verfasser wendet daher zum Waschen eine Lösung von Ammoniumnitrat und Ammoniumphosphat an. Es werden 2 oder 3 g des Phosphates in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird wieder mit Salzsäure aufgenommen, verdünnt und filtrirt. Im Filtrat werden Eisen und Thonerde entweder durch genaue Neutralisation mit Alkali oder mit Ammoniumacetat gefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit kalter 1proc. Ammoniumnitratlösung, welcher saures Ammoniumphosphat entsprechend 0·5 g P^2O^5 im l hinzugesetzt ist, gewaschen; man wäscht einmal mit Wasser nach. Der getrocknete und gewogene Niederschlag besteht aus $Al^2(PO^4)^2$ bezw. $Fe^2(PO^4)^2$. Zur Bestimmung des Eisens löst man den Niederschlag in Salzsäure, reducirt mit Zinnchlorür und titrirt mit Kaliumbichromat.

Dubernard, Bestimmung des Kaliums in Düngesalzen (Journ. pharm. et chim. **7**, 261).

4. Desinfection.

Zur Desinfection von Wohnungen empfiehlt sich nach Guttmann (Vortrag vom 28. 2. 1887 in der D. Ges. f. öffentl. Gesundheitspflege) Besprengung der Wände mit einer Sublimatlösung von

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 383.

1 : 1000 mittelst eines Sprengapparates, wie solcher z. B. von Kaehler und Martini in Berlin für den Zweck construirt ist. Es wird der Fussboden zunächst mit der Sublimatlösung bespült, alsdann werden Wände und Decken mit derselben Lösung besprengt. Nach dem Trocknen wird die Besprengung wiederholt, bis die Wände vollkommen nass erscheinen und Tropfen herunterrieseln. Tapeten, Teppiche und getünchte Wände leiden durch dieses Verfahren nicht. Auch die Arbeiter werden nicht belästigt, wenn der Sprengapparat schräg gehalten wird, sodass die Sprengflüssigkeit in einiger Entfernung von der arbeitenden Person abträuft. Um das Sublimat, das sich in den Tapeten etwa 4 Wochen in abnehmender Menge erhält, wieder zu entfernen, werden Tapeten und Decken mit 1procentiger Lösung von kohlensaurem Natron besprengt. Es bildet sich unlösliches Quecksilberoxychlorid, welches von den Tapeten abgestäubt wird. Die Tapeten werden auch hierdurch nicht verändert. Ein mittelgrosses Zimmer kann von einem Arbeiter in 6 Stunden desinficirt werden; der Wert der hierfür gebrauchten Chemikalien beträgt wenig über 10 Pfennig. Guttmann hat das Verfahren in Gemeinschaft mit Merke ausgearbeitet.

Constant Collin in Antwerpen stellt nach D. P. 38068 ein im wesentlichen aus phenol-o-sulfosaurem Aethyl, Phenol-o-sulfosäure und Aethylschwefelsäure bestehendes Desinfectionsmittel her. 4 kg krystallisirte Carbolsäure werden zu Blöcken comprimirt. Zu derselben werden 1·6 l Nordhäuser Schwefelsäure allmälig hinzugefügt, wobei man umrührt und durch Kühlen mit Eis dafür sorgt, dass die Temperatur 80° C. nicht übersteigt. Man rührt dann 6 Stunden unter gutem Kühlen und lässt 6 Stunden abkühlen. Nunmehr fügt man 0·35 l Alkohol von 94° allmälig hinzu.

Die Phenol-o-sulfosäure wird von Serrant (Compt. r. **102**, 1079) als Antisepticum empfohlen. Er nennt den Körper, der bisher unter dem Namen „Aseptol“ ging, nunmehr Sozolsäure.

Hueppe (Berl. Klin. Wochenschrift **23**, 609 durch Chem. Ind. 1886, 363) hat die desinficirenden und antiseptischen Eigenschaften des Aseptols genau geprüft. Das Mittel hat vor der Carbolsäure den grossen Vorzug, dass es in den praktisch in Frage kommenden Concentrationen, bis zu 10 Proc., auf die Haut keine ätzende Einwirkung zeigt. Eine 10procentige wässerige Lösung des Aseptols erweist sich als ein wirksames Desinficiens (Tödtung der Sporen) und entspricht in ihrer Wirkung ungefähr einer 5proc. Carbolsäurelösung. In Bezug auf antiseptische Wirksung (Tödtung der Bacterien) zeigte sich eine 3- bis 5procentige Lösung schon brauchbar, in einer 10proc. Lösung war die Wirkung ganz prompt.

Nach E. Merck (Pharm. Zeit. 1886, S. 286) ist das als Antisepticum empfohlene Hydronaphtol[1]) nichts anders als β-Naphtol.

Nach Blyth (Proc. Roy. Soc. **39**, 259) ist der Desinfectionswert von Kresol nahezu gleich dem von Phenol.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 310.

Apparate zur Desinfection von Kleidungsstücken, Wäsche, Bettzeug u. dergl. haben Koch in Grafenstaden (D. P. 37289), Symons in Rotterdam (D. P. 36422), und Bacon in Berlin (D. P. 35278) sich patentiren lassen.

Parker und Blackmann in New-York (D. P. 35129) Apparate zum Einpressen desinficirender Stoffe in Lumpenballen.

Arthur Lehmann.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Guano	665 989	22 564	644 083	17 491
„ Superphosphaten	333 368	264 838	233 358	191 613

XXXVI. Gerberei.

Allgemeines. Sadlon, die Lederfabrikation in Russland, Gerber 1886, 4. — Zum Nachweis von Traubenzucker im Leder eignet sich nach Eitner und Meerkatz, Gerber 1886, 243, eine von Molisch aufgefundene Reaction mit α-Naphtol. Man zieht das Leder mit kaltem Wasser aus, fällt in der Lösung Gerbstoff, Farbstoff und Gallussäure mit Magnesiumoxyd, setzt zum Filtrat einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von α-Naphtol, schüttelt, fügt concentrirte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu und schüttelt wieder. Ist Traubenzucker vorhanden, so entsteht sogleich eine tiefblauviolette Färbung und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. — Das in fichtengarem Leder enthaltene Lävulin giebt die Zuckerreaction nicht, doch geht es beim Behandeln mit Säure in eigentlichen Zucker über, weshalb beim Verdünnen mit Wasser später sich ein schwacher blauvioleter Niederschlag zeigt.

Gerbstoffe. Untersuchungen der Gerbsäuren von *Cortex adstringens Brasiliensis* und *Siliqua Bablach* von V. Wilbuszewitcz (Pharm. Ztschr. f. Russl. 25, 1, 17, 33, Ber. **19** Ref. 349). Die Analyse der aus der Cortex adstringens Brasiliensis gewonnenen Gerbsäuren, sowie diejenigen der entsprechenden Bleisalze führten für die eine (schwerlösliche) Gerbsäure zu der Formel $C^{20}H^{22}O^8$, für eine zweite Säure zur Zusammensetzung $C^{20}H^{24}O^7$. Der Wirkungswert der Gerbsäuren gegen Kaliumpermanganat (nach der Methode von Loewenthal) betrug 1 g $KMnO^4$ = 1·305 g Gerbsäure. Beim Schmelzen der Gerbsäuren mit Kalihydrat wurde Protecatechusäure, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Ellagsäure und Gallussäure erhalten. *Siliqua Bablach*, die Frucht von *Acacia Bambolah* und verwandten Acacienarten, enthielt, nach der Löwenthal'schen Methode untersucht,

12·12 Proc. Gerbsäure. Das daraus dargestellte Phlobaphen war leichter in Wasser löslich, als das aus der Cortex adstr. Bras. Die fünf analysirten Gerbsäuren besitzen wahrscheinlich die Zusammensetzungen $C^{20}H^{19}O^{10}$ (!) (gefällte Gerbsäure), $C^{20}H^{20}O^{10}$ (ungelöste G.), $C^{21}H^{18}O^{10}$ (schwerlösliche G.), $C^{21}H^{19}O^{10}$ (!) (gefällte G.), $C^{22}H^{19}O^{10}$ (!) (schwerlösliche G.) 1 g $KMnO^4$ entsprach 1·271 der Gerbsäuren. Bei der Zersetzung der Gerbsäuren durch schmelzendes Kali konnte nur Protecatechusäure nachgewiesen werden; die Spaltungsversuche mit verdünnter Schwefelsäure ergaben ähnliche Resultate wie bei Cort. adstr. Bras., nur dass die Ellagsäurereaction intensiver und Gallussäure in grösserer Menge auftrat.

Ueber die westindische Gerberrinde, Chem. Ztg. 1885, 1906.

Eitner bespricht eine neue Holz-Raspelmaschine von H. R. Gläser in Wien, Gerber 1886, 99.

Gerbstoffextraction. B. Kohnstein, Gerber 1886, 253, findet, indem er Gerbstoffextracte an sich und nach dem Ausfällen von Gerbsäure, Gallussäure und Farbstoff mit Magnesia je unter Zusatz von etwas Milchsäureferment gären lässt, dass die bei der Gärung entstehenden Säuren nicht aus den Gerbstoffen, sondern aus den Nichtgerbstoffen (Extractivstoffen) sich bilden. Insofern als diese Säuren die Schwellung der Haut bewirken, ergiebt sich, dass die Fichten- und Eichenrinde, welche neben wenig Gerbstoff viel Extractivstoff enthalten, eine gute Schwellung der Haut und weiter die eigentümliche Farbe, Widerstandsfähigkeit und Qualität des Leders bedingen. In gleicher Weise wirken die aus diesen gewonnenen Extracte, wenn nicht bei deren Herstellung chemische Mittel angewendet werden, welche als Antiseptica der Säurebildung entgegenwirken.

W. Eitner bespricht die Eigenschaften des Fichtenloh-Extractes insbesondere des von der ersten österr. Fichtenloh-Extractfabrik in Klagenfurt gelieferten, Gerber 1886, 133. Der Fichtenlohextract wird am besten in Verbindung mit Nichtlohextracten verwendet und verleiht diesen erst ihren eigentlichen Wert, indem er nicht nur die Gerbung, sondern auch die Farbe verbessert. So wendet man ihn zweckmässig in Verbindung mit Divi, Myrobalanen, Algarobilla, Knoppern an. In neuerer Zeit hat man ihn mit Vorteil auch bei der Eichengerbung, besonders aber bei der Eichen-Valoneagerbung zugezogen; im ersteren Falle, um die Häute besser zu heben, da er ein bedeutendes Schwellungsvermögen besitzt, im anderen Falle, um eine durch die Valonea bewirkte zu schnelle Gerbung, welche sich sonst in den aus der valoneahaltigen Sauerlohe gewonnenen Schwellbrühen unangenehm bemerkbar macht, zu verhindern. Die Fichtengerbung wird sehr verbessert und beschleunigt, indem man bei der Grubengerbung die Fichtenlohe mit Extractbrühe abtränkt. In der Oberleder-, besonders Rossledertabrikation wendet man mit grösstem Vorteil ein Gemisch von Quebracho- und Fichtenlohextract an. Für die Herstellung von hellem, vollem Kalb- und Kuhleder eignet sich das gereinigte Extract.

Gerbstoffbestimmung. Simand und Weiss (Gerber 1886, S. 1) ver-

wenden zur Untersuchung von Gerbstoffextracten Hautpulver. Grüne Haut wird gewässert, gehaart, mit verdünnter Salzsäure und Wasser behandelt, hierauf ausgespannt und getrocknet. Die Haut wird in sehr dünne Späne gehobelt, getrocknet, gemahlen und durch ein Sieb, welches 49 Löcher auf 1 qcm hat, getrieben. Es werden zunächst in einer Probe des Extracts das Wasser und die Asche bestimmt. Ferner werden die im Wasser unlöslichen Stoffe ermittelt, indem man eine Probe des Extractes in heissem Wasser löst, auf 1 l verdünnt und in einem Teile des klaren Filtrates den Trockengehalt bestimmt. Nach Abzug der Aschenmenge erhält man die löslichen organischen Stoffe und durch Differenz die unlöslichen. In einem anderen Teil der Lösung bestimmt man den Nichtgerbstoff durch Ausfällen des Gerbstoffes mittelst Hautpulvers (das man dreimal nach jedesmaligem Filtriren einwirken lässt), Wägung des Trockengehaltes im klaren Filtrat und Abzug der Asche. Die Differenz zwischen in Wasser löslichen Stoffen und Nichtgerbstoff ergiebt die gerbenden Stoffe. Die so erhaltene Zahl weicht von dem nach Löwenthal bestimmten Tanningehalt in den meisten Fällen ab und übertrifft denselben zum Teil sehr beträchtlich. Das Löwenthal'sche Verfahren giebt nur Verhältniszahlen, die nur bei demselben Gerbmaterial und bei auf gleiche Weise aus diesen bereiteten Extracten vergleichbar sind. Verff. bemerken noch, dass der Aschengehalt der Rindenextracte meist grösser ist als der von Holzextracten. Die Asche von Eichen- und Fichtenrinde enthält auch beträchtliche Mengen von Mangan, während bei Holzextracten nur sehr wenig Mangan vorhanden ist. Eichenrindeextract lässt sich von Fichtenrindenextract dadurch unterscheiden, dass der Hautauszug nach dem Eindampfen mit ganz wenig Wasser aufgenommen und mit absolutem Alkohol versetzt, eine deutliche Trübung giebt (Anwesenheit von Pectinstoffen). Andererseits giebt Fichtenrindeauszug bei solcher Verdünnung, dass die Flüssigkeit fast farblos ist, mit einem Tropfen Natronlauge oder Kalkwasser versetzt, Wolken, die im Anfange ganz grün sind und erst später braun werden. Eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von Quebrachoextract giebt beim Schütteln mit Essigäther eine besonders in dünnen Schichten tiefgrüne Aetherschicht. Sumachextracte kennzeichnen sich durch einen hohen Aschengehalt und einen teerartigen Geruch.

Procter (Journ. soc. chem. ind. **5**, 79) bespricht die neueren Verbesserungen der Löwenthal'schen Methode, besonders mit Rücksicht auf den Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung.[1])

Nötzli teilt die verschiedenen Methoden zur Untersuchung von Gerbstoffen (Dingl. **259**, 177) in folgender Weise ein. 1. Anwendung von Tierhaut oder Leimlösung; 2. Ausfällung der Gerbstoffe durch Metallsalze; 3. Aufnahme von Sauerstoff in alkalischer Gerbstofflösung oder Bindung von Jod bei Gegenwart von Soda; 4. Chromometrische Methode; 5. Oxydations-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 374.

methoden (Methode von Löwenthal). Verf. hat sich für das Löwenthal-Procter'sche Verfahren[1]) entschieden.

Brentel (Ber. österr. chem. Ges. **1886**, 130) fand, dass Gerbstoffbestimmungen von reinstem Tannin mit Hautpulver und Ferriacetat übereinstimmten, während man bei unreinen Tanninen, Galläpfelauszügen u. dgl. mit Hautpulver einige Procente Gerbstoff weniger findet.

Schroeder (Z. anal. Ch. **25**, 121, 527) benutzt bei der Gerbstoffbestimmung das essigsaure Eisenoxyd als Erkennungsmittel für Gerbstoff. Er modificirt die Handke'sche Methode derart, dass er einen Ueberschuss des Reagens anwendet, wodurch die Fällung vollständig schien. Die Lösung wird aus 48·2 g Eisenammonalaun, 25 g crystallisirtem essigsaurem Natrium, 40 cbcm Essigsäure von 50 Proc. Gehalt durch Auflösung in 1 l bereitet. Von derselben werden zu 50 cbcm der nach Schroeder bereiteten Tanninlösungen oder Galläpfelabkochungen 10 cbcm hinzugefügt. Nach einer Viertelstunde prüft man, ob Alles gefällt ist, verdünnt auf 100 cbcm und filtrirt. 20 cbcm des Filtrats werden nach Zusatz von 20 cbcm Indigotinlösung mit Chamäleon titrirt und die so erhaltenen Cubikcentimeter als für „Nichtgerbstoff" verbraucht gerechnet und von den bei Titrirung der noch Gerbstoff haltenden Lösung erhaltenen Cubikcentimeter in Abzug gebracht. Der Rest giebt die Zahl für Gerbstoff.

Dieudonné (Chem. Ztg. **10**, 1076) hat eine Gerbstoffbestimmungsmethode beschrieben, die sich darauf gründet, dass er das spec. Gew. der Gerbstofflösung vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffs mittelst Hautpulvers bestimmt. Er benutzt hierbei ein sehr empfindliches Aräometer, welches nur einen einzigen Grad B. zeigt und in Hundertstel geteilt ist.

Rotgerberei. Eitner bespricht in der Fortsetzung seiner Arbeit über Extractgerberei in Anpassung an österreichische Verhältnisse[2]) das Zurichten des Blank- und Zeugleders, Gerber 1886, 15. Bei dieser Ledersorte, welche hierorts als Geschirrleder bezeichnet wird, werden die gegerbten Häute, wenn dies nicht schon früher geschehen ist, in zwei Hälften geteilt. Diese Arbeit wird durch einen hierfür construirten Bock, dessen Einrichtung beschrieben wird, sehr erleichtert. Dann werden die Häute gefalzt oder zweckmässiger statt dessen auf dem Baum oder der Tafel mit halbscharfem Werkzeug ausgestossen. Bei schwarzem Geschirrleder werden die Häute zum Weichmachen und Auswaschen am besten erst gekrispelt, dann in Wasser gelegt und hierauf auf der Tafel mit Bürste und Stein gewaschen, sowie mit dem Schlicker ausgesetzt. Die Narbe wird nun mit Fischthran oder noch besser mit Leinöl abgeölt. Die Leder werden aufgehängt und danach gefettet, was entweder durch Einbrennen, Einwalken im Schmierfass oder durch den gewöhnlichen Auftrag des Fettes auf der Tafel geschehen kann. Das zum Schmieren verwendete Fettgemisch aus Talg und Thran, ev. mit

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 406. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 446; **6**, S. 408; **7**, S. 378; **8**, S. 387.

Zusatz von Degras schmilzt zweckmässig bei 28° bis 32°. Zum Reinigen der Narbe vom Fett empfiehlt sich eine mit Walkerde oder statt dessen gemahlener Pfeifenerde zum Brei verdickte Lösung von kohlensaurem Ammoniak. In England benutzt man gebrauchte Sumachbrühe in Verbindung mit Walkerde. Die Häute werden mit dem dünnen Brei warm abgerieben, dann durch Abspülen oder Abstossen mittelst Narbeneisen gereinigt und erhalten nun eine Grundirung mit reiner Blauholzabkochung. Hier kann man gute Blauholzextracte benutzen oder selbst sich die Farbe auskochen, wobei man den gewöhnlich benutzten Zusatz von Soda oder Potasche besser weglässt. Die Lösung trägt man warm auf. Die nunmehr zur Anwendung kommende Schwärze besteht aus Eisensalzen. Eisenoxydsalze, welche organische Säure enthalten, wie milch- und essigsaures Eisen, geben bessere Resultate als Salze mit mineralischen Säuren. Die so geschwärzten Leder werden, falls die Narbe Neigung zum Brechen hat, nach dem Schwärzen, also in noch nicht völlig aufgetrocknetem Zustande, mit Talg gefettet. Ist hingegen die Narbe milde und die Gerbung etwas loser, dann fettet man erst am Schluss der Zurichtung und brennt Harttalg (die Presslinge aus den Margarinfabriken) in die Narbe ein. — Nun wird die Fleischseite mit einer Lösung von Olivenölseife angefeuchtet und dann blanchirt. Die Fleischseite wird hierauf mit einer Seifenschmiere oder einer Tragantlösung bezw. Abkochung von Caragheenmoos oder Leinsamen appretirt und glasirt. Die Narbenseite wird mittelst Wolllappen ausgerieben. Den Lappen befeuchtet man zweckmässig mit Berberitzensaft. Nun wird die Narbe mit dem Glasschlicker glasirt. Die Leder haben einen matten Glanz. Will man noch einen künstlichen Glanz aufsetzen, so versieht man die Narbe mit einer Fett- oder Harzglänze. In letzterem Falle verwendet man zweckmässig spirituöse Lösungen von Schellack oder anderen Harzen. Man giebt vorher vorteilhaft einen Untergrund von Tragantlösung und darauf den Schellackfirniss, den man mit Zusatz von etwas Ammoniak und Glycerin bereitet. — Das Einbrennen des Fettes ist im allgemeinen nicht so zweckmässig wie das Einfetten auf der Tafel. Beim Einbrennen muss auf das Entsäuern der Leder sehr sorgfältig geachtet werden. Ferner ist ein gründliches Glattstossen der Narbe vor dem Einbrennen unerlässlich. Die Häute werden sodann abgethrant, abgewalkt, gekrispelt, aufgetrocknet, wieder gekrispelt und vollständig getrocknet. Das Einbrennen wird hierauf entweder von der Fleischseite aus durch Auftrag des geschmolzenen Fettes oder mittelst Durchziehens durch das geschmolzene Fett bewirkt. Man lässt die Leder einige Zeit im erwärmten Locale hängen und lässt sie dann 2 Tage in kaltem Wasser liegen, worauf sie gestossen, getrocknet und weiter, wie oben angegeben, zugerichtet werden. — Das Einfetten der Blankleder im Schmierfass ist nicht zu empfehlen, dagegen ist ein combinirtes Verfahren geeignet, wonach die Leder auf der Fleischseite mit geschmolzenem Unschlitt von 75° C. überzogen und dann in einem erwärmten Walkfass gewalkt werden. — Bei dem braunen Geschirrleder beginnt die Zurichtung wiederum mit

einer gründlichen Entsäuerung und Reinigung der Leder. Diese werden darauf in einem Sumachbade von 55—62° aufgehellt. Nach dem Waschen und Narbenstossen wird die Narbe eingefettet und zwar mit einer dünnen Thranschmiere, der man einen Zusatz von Talk oder weissem Pfeifenthon giebt. Die Leder werden zum Ueberwalken aufgehängt, auf der Narbe gestossen, dann auf der Fleischseite geschmiert. Man wendet ein Gemisch von Thran und Talg an, das sorgfältig gemischt und Wochen bis Monate lang abgelagert sein muss. Die getrockneten und gestossenen Leder erhalten nunmehr einen Fettglanz aus 1 Tl. Talg, 1 Tl. weissem Wachs, 1 Tl. Spermacet und 4 Tle. Leinöl. Auf der Fleischseite werden die Leder mit Seifenwasser angefeuchtet und mit Caraghenmoosabkochung glänzend gemacht. Man reibt die Narbenseite glänzend und rollt auch wol die Leder. — Das Zaumleder ist eine Art von braunem Geschirrleder, welche weniger gefettet ist. Zum Zurichten werden die Häute, wenn sie nicht bereits gespalten sind, gut ausgefleischt, durch Wasser gezogen, mit dem Stein und Schlicker auf der Tafel ausgesetzt und egal gefalzt. Das nun folgende Auswaschen erfolgt mit Wasser von 37° C. und wird mehrmals wiederholt. Nach dem zweimaligen warmen Wässern werden die Leder auf der Fleischseite fest ausgeschlickert oder auch gebürstet und dann in Wasser von 50° C. gebracht. Nachdem die Narbe mit dem Stein und der Bürste gereinigt ist, werden die Leder nochmals in warmes Wasser gelegt. Die Narbe wird mit dem Messingschlicker ausgesetzt. Die Leder werden dann im heissen Sumachbade hell gefärbt. Nach 2tägiger Anfärbung im Sumachbade werden die Leder beiderseits abgeschlickert, gestossen, auf der Narbe mit einer sehr dünnen Lage von Talg eingerieben, auf der Fleischseite ausgesetzt und hier mit einer Schmiere aus Thran und möglichst viel Unschlitt gefettet. Die weitere Zubereitung ist der des braunen Geschirrleders ähnlich, nur glast man auf elastischer Unterlage, um eine schönere Narbe zu erhalten.

Beim Orangefärben lohgarer Kipse muss man nach Gerber 1886, 25, bei Verwendung vegetabilischer Farben eine Beize anwenden. Früher erzeugte man das Orange auf loh- und sulmachgarem Leder durch Ausfärben mit einem Gemisch von Bimasholz und Cubagelbholz (1 : 5) und Fixiren durch Zinncomposition. Die Farbe war ziemlich luft- und lichtecht, doch ohne Feuer. Man avivirte sie durch einen Ueberstrich von Safflordecoct oder Safflorcarmin, Saffrangelb, auch Kreuzbeerendecoct. Gegenwärtig stellt man das Orange mittelst Anilinfarben her. Man verwendet Coralline, Phosphine oder neuerdings die Hantine von C. Oehler in Offenbach. Man löst 1 Tl. der letzteren in 500 Tln. heissem Wasser und filtrirt.

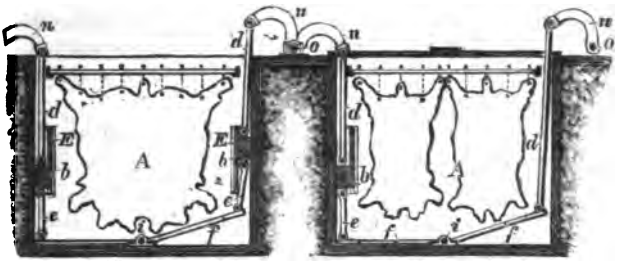
Die Erscheinung, dass böhmische Fichtensohlleder auf dem Schnitt platzen[1]), wird wiederholt besprochen, Gerber 1886, 244, 256, 267.

Spitta sen. in Brandenburg a. H. hat in D. P. No. 36766 eine Neuerung an dem Apparat zur Bewegung von Flüssigkeiten

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 388.

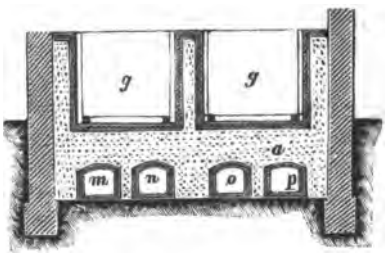
in geschlossenen Gefässen für Gerbereizwecke und dergl. angegeben.[1]) Um eine grössere Anzahl von Gerbegefässen, *A*, welche mit Schächten *E* und darin auf- und abgehenden Kolben *b* versehen sind, von einem Punkte aus in Thätigkeit setzen zu können, werden die Kolben *b* durch Stangen *e* mit dem am Boden des Gefässes bei *i* drehbar gelagerten Winkelrahmen *f'* einerseits und durch Stangen *d* mit auf Wellen *o* befestigten Hebelarmen *n* andererseits verbunden, wobei letztere so angeordnet sind, dass die Hebelarme *n* je zweier benachbarten, aber in verschiedenen Gefässen befindlichen Kolben auf derselben Welle *o* sitzen.

Fig. 217.



Lohse in Crimmitschau umgiebt zum Heizen der Versatzgruben von Gerbereien nach D. P. 35342 die Wände und Böden der Gruben *g* mit einer Kiesschicht *a*, welche von Feuerungscanälen *m*, *n*, *o*, *p* durchzogen wird. Die Gruben *g* sind gemauert, in einiger Entfernung vom Boden liegt ein Doppelboden. Durch die Erwärmung der Kiesschicht wird die Temperatur in den Gruben leicht auf 22 bis 27° C. gebracht und erhalten.

Fig. 218.



Alaun- und Glacégerberei. Schwarze Flecken auf weissgarem Leder und Maroquin bestehen aus Schwefeleisen. Da man die Ursache in der Unreinheit des benutzten Auripigmentes vermuthete, hat Terreil (Bull. soc. chim. 45, S. 484) dasselbe daraufhin untersucht. Er findet, dass keiner der im käuflichen Auripigment enthaltenen fremden Stoffe die schwarzen Flecken erzeugen kann.

J. Chemin in Paris (Oest. P. vom 9. Januar 1886) verwendet in der Weissgerberei als Nahrung Gemische von mineralischem Pulver, Glycerin und Mehlen. Es werden besonders die Mehle fetthaltiger Körner benutzt, anderenfalls werden noch Zusätze von Oel gemacht.

Ueber Lammleder (Beize und Gare), Gerber 1886, S. 87, ff.

Sämischgerberei. Zur Herstellung eines sämischgaren Leders mit polirter Narbenseite werden nach Fisk, Clark & Flagg in New-York (D. P. 35340) die Felle sämisch gegerbt und dann so lange mit reiner Naphta von ca.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 381.

70° Bé. ausgewaschen, bis diese kein Fett oder Oel dem Leder mehr zu entziehen vermag. In dem Falle, dass die Felle beim Gerben mit unreinem Oel behandelt worden sind, wird zur Entfernung von Gummi und Harzen ein weiteres Waschen mit Alkohol, Holzgeist, Ammoniak o. dgl. nötig. Die dann getrockneten Häute werden gestreckt und gefärbt. Die tief schwarze Narbenseite wird polirt. Das so erhaltene Leder gleicht äusserlich dem Glacé- oder Kidleder.

Verschiedene neue Gerbverfahren. Armand Müller-Jacobs in New-York benutzt nach D. P. 35338 beim Gerben die Sulfoleate und Sulforicinoleate an Stelle von Fetten, Oelen u. dergl. Bei der Rot- oder Lohgerberei werden die gereinigten und geschwellten Häute in eine neutrale, fünf- bis zehnprocentige Lösung von Alkalisulfoleat oder -sulfricinoleat gelegt. Die herausgenommenen, von dem Ueberschuss der Flüssigkeit befreiten und dann getrockneten Häute werden gewaschen. Die Behandlung mit den Sulfoleaten wird eventuell nochmals wiederholt. Die so angegerbten Häute werden mit vegetabilischen Gerbstoffen fertig gegerbt, was in kürzerer Zeit möglich ist und ein besseres Leder giebt, als bisher der Fall war. Man kann auch die fertigen lohgaren Leder statt mit Fett mit lauwarmen Sulfoleatlösungen behandeln. Nimmt man hierzu eine Lösung von sulfoolеïnsaurem oder sulforicinoleïnsaurem Eisenoxyd-Natron, welche man durch Zugabe von Eisenchlorid zu den betreffenden Alkalisalzen erhält, so entsteht ein schwarzes Leder, das durch einen Blauholzanstrich glänzend schwarz wird. In der Alaun- oder Weissgerberei kann man die Häute vor oder nach der Behandlung mit Thonerdesalz und Kochsalz in ein Bad von Sulfoleaten bringen, um die Thonerde zu fixiren. Bei der Glacélederbereitung kann man das Eigelb durch Sulfoleatlösungen ersetzen. Ebenso lassen sich die Sulfoleate in der Eisen- und Chromgerberei benutzen. Hier kommen zweckmässig die Doppelsalze der Alkalien mit Erden oder Metalloxyden zur Anwendung. Zur Sämisch- oder Oelgerberei werden die Häute in eine 25procentige Sulfoleatlösung gebracht, nach dem Herausnehmen aus der Lösung getrocknet, in Haufen der Selbsterwärmung überlassen und gewaschen. Nachdem man die Häute nochmals mit Sulfoleaten in ähnlicher Weise behandelt hat, werden sie schliesslich mit schwacher Potaschelösung entfettet, ausgerungen, getrocknet und gestollt.

Bei dem Gerbverfahren der Dobson Patent Tanning Process Comp. in Lincoln, Nebraska, Ver. St. (Engl. P. 5476/1886) werden die Häute nach dem Enthaaren und Waschen in ein Kochsalzbad von der Stärke von 9—11° B. gebracht und bleiben 24—36 Stunden darin. Sie werden dann in einem geeigneten Raum den Dämpfen brennenden Schwefels ausgesetzt. Dann werden die Häute gegerbt und gefärbt in einer Flüssigkeit, welche Gambir, Kochsalz und Alaun enthält. Nach dem Spalten der Häute wird die Narbenseite in Gambirlösung gebracht, wieder geräuchert mit schwefliger Säure, gewaschen und mit Fett eingerieben. Die Fleischseite kommt für 24 Stunden in Hemlockrindenlauge und wird dann getrocknet.

In dem in D. P. 37035 patentirten Gerbverfahren von Graf V. C. de Nydprück in Brüssel kommen die Häute zunächst in ein lauwarmes Bad aus einer Mischung von Talg, Catechu und Wasser. Dem Bade werden nach und nach noch Catechu und Talg hinzugesetzt, bis die Gerbung vollendet ist. Alsdann bringt man die Häute in eine ähnliche lauwarme Mischung von Talg, Dividivi und Wasser. Hierdurch erhalten die Häute die gewünschte hellere Farbe. Hierauf werden die Leder in Wasser ausgewaschen. Statt Talg kann Leinöl oder ein ähnliches fettes Oel oder Fett benutzt werden. Die durch Kochen bereiteten Mischungen können auch kalt zur Anwendung kommen.

Nach Billwiller in St. Gallen (D. P. 36015) werden die eingeweichten, enthaarten und reingemachten Häute abwechselnd mit verdünnten Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und Natriumbicarbonat behandelt. Dies wird mehrfach wiederholt. Wendet man eine möglichst neutrale Lösung von schwefelsaurer Thonerde an, so kann man mit concentrirteren Lösungen arbeiten, und es genügt dann eine einmalige Behandlung mit je einer Lösung. Die so geschwellten und im Innern mit Thonerdehydrat erfüllten Häute werden durch schnelles Waschen mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser von dem auf der Hautoberfläche abgeschiedenen Thonerdehydrat befreit und dann in Gerbstoffbrühen ausgegerbt. Dadurch, dass sich das Thonerdehydrat mit einem Teil des Gerbstoffes zu gerbsaurer Thonerde verbindet, wird der Gerbeprocess sehr beschleunigt.

Zur Herstellung von imitirtem, nicht trocknendem Schweineleder für Riemen, Schlagriemen etc. hat Möbuss in Hainewalde bei Zittau folgendes Verfahren angegeben. Die Haut wird mit Kalk behandelt, entfleischt, enthaart, gewaschen, ausgestrichen und in reines Wasser eingelegt. Nach dieser Vorbereitung wird sie mit einer Mischung von 2·5 kg gereinigtem Glycerin und 5 l ungekochter Kuhmilch wiederholt durchgewalkt, bis sie hinreichend gar ist. Man lässt die Flüssigkeit abtropfen, tränkt die Haut mit Thran und walkt sie. Nach dem Abtropfen wird die Haut in die vorher abgetropfte Gerbflüssigkeit gelegt, dann herausgenommen und ziemlich trocken gewalkt, nochmals mit Thran eingeschmiert, gewalkt und dann getrocknet (D. P. 38434).

P. F. Reinsch in Erlangen (D. P. 37022) verwendet zur Gerbung und zur Färbung von Leder eine Flüssigkeit, die in folgender Weise bereitet wird. Steinkohle oder auch Braunkohle wird durch wiederholtes Auskochen mit Natronlauge erschöpft. Die Extracte werden durch Absetzen geklärt und, nachdem das darin enthaltene Alkali durch längeres Stehen an der Luft oder Einleiten von Kohlensäure in Carbonat umgewandelt ist, zum Gerben, Nachgerben oder Färben benutzt. Für ersten Zweck gelangen die Häute aus dem Kalkäscher nach erfolgter Auswässerung (ohne Schwellung) in die Flüssigkeit, der man etwas Soda und trockenes pulveriges Calciumhydroxyd hinzugesetzt hat. Die Häute werden dann in verdünnte Salzsäure eingelegt, ausgewaschen und hierauf mit einer Lösung von Chlormagnesium

oder auch Kochsalz fertig gegerbt. Nach dem Auswaschen werden die Häute zugerichtet.

Nach Dingl. **262,** 79 gehört die bei diesem Verfahren angewendete und Pyrofuscin genannte Substanz wahrscheinlich zu den Huminkörpern und ist eine schwache Säure. Eine durch mehrmaliges Auskochen der Steinkohle erhaltene Lösung (100 g NaOH auf 2—3 kg Kohle) enthält mindestens 2—3 Proc. Pyrofuscin. Die alkalische Lösung wirkt stark antiseptisch und gerbend. Das Fasergewebe der Tierhaut wird dadurch unlöslich, die Oberhaut gewinnt eine härtere und zugleich mehr elastische Beschaffenheit, als bei der Loh- und Alaungerberei. Einwirkung von Nässe, Wechsel der Temperatur und Feuchtigkeit ändern nichts an der Cohäsion oder Elasticität des Leders.

Schmieren. Nach W. Eitner (Gerber 1886, 265) wurde anstatt Robbenthran der Thran von Eishaifisch, *Laemargus borealis glacialis*, in den Handel gebracht. Der Thran wird durch Behandeln der Leber des Fisches mit Dampf gewonnen. Eine Leber liefert bis zu einer Tonne Thran. Dieser Thran ist für braune Leder oder zum Schmieren, wobei er früher erhitzt wird, ganz brauchbar; zum Abthranen für schwarze Leder im Naturzustand verwendet, ist er gefährlich, weil er zu hitzig ist und ausharzt. Der Thran zeigt eine sehr charakteristische blauviolete Farbenaction beim Mischen mit englischer Schwefelsäure. Robbenthran (Regierungsthran) aus Robbenspeck giebt unter gleichen Umständen ein Gelbbraun, Leberthran (aus Dorschlebern) ein helles Rotviolet.

Eitner folgert aus verschiedenen Beobachtungen (Gerber 1886, 277), dass das Ausharzen des Thranes wesentlich durch die Gegenwart oder Entstehung von Säuren im Leder bedingt ist. Es zeigt sich das Ausharzen z. B. an Stellen, wo das Leder unterhalb mit anderem Leder oder dergl. durch Kleber gepappt ist. Der Kleber war stark sauer und erzeugt durch Gährung weitere Mengen von Säure. Man hat den Kleber daher besonders für den Export nach wärmeren Ländern durch andere Mittel zu ersetzen gesucht. Nach Boot and Shoe Trade's Journal ist von diesen das beste das Leimmehl (Leimkleber, *glue meal*).

Eine gute Lederschmiere zum Wasserdichtmachen von Leder bereitet Soxhlet durch Schmelzen von 4 Tln. Vaselin und 1 Tl. gelben Wachs (Ind. Bl. 1886, 214).

Trockeneinrichtungen. Zum völligen Austrocknen der gebrauchten Lohe hat Schroll eine Einrichtung angewendet (Gerber 1886, 159), bei welcher die Rauchgase der Dampfkesselfeuerung durch die feuchte Lohe strömen, welche in dem Raum zwischen einem durchlöcherten Cylinder und einem darin befindlichen durchlöcherten umgekehrten Kegel hinabsinkt. Der durchlöcherte Cylinder steht in einem Schacht, in welchen die Rauchgase einströmen, während der Kegel durch einen Fuchs mit dem Schornstein communicirt. Das Material wird oben eingeschüttet und nach dem Trocknen unten herausgezogen.

Maschinen und Werkzeuge. Fitzhenry in Wellington, hat seine Maschine um Auswaschen und Ausstossen von Leder modificirt (D. P. 37157). Hiernach stehen die beiden Werkzeughalter direct mit der beiderseitig verlängerten Kolbenstange eines horizontalen Dampf-Cylinders in Verbindung; sie werden beim Hin- und Hergange abwechselnd gedreht, damit nur das im spitzen Winkel stossende Werkzeug mit dem Leder in Berührung kommt, ausserdem kann jedes Werkzeug leicht ausser Thätigkeit gesetzt werden.

J. P. Weisen in Esch a. d. Alzette, Luxemburg. Lederhammer mit freiem Fall und verstellbarem Hub (D. P. 37024).

Tyler in Linn, Mass. V. St. A. Maschine zum Spalten von Leder bis nahe an eine Kante und Ausbreiten desselben (D. P. 36758).

Kunstleder. Deville stellt eine Lederimitation, *Derme hydrofuge*, her, indem er eine Masse aus 20 kg Kartoffelstärke, 17 kg Mehl, 16 kg Chinaclay, 4 kg Alabaster, 8 kg Baryumsulfat, 2 kg weisse Seife, 1·5 kg Oel, Fett, Schmalz, 150 kg. Wasser unter Zusatz eines Farbstoffes kocht, auf 100° erhält und mittelst Druckwalzen auf Baumwollgewebe aufträgt. Die Masse wird durch Passiren über mit Dampf getrocknete Cylinder getrocknet. Nachdem das Auftragen der Masse so mehrfach wiederholt ist, wird der Stoff in auf 50° C. erhitzten Trockenstuben vollständig getrocknet, gekalandert, ev. auf der Oberfläche gemustert und dann mit einem Lack überzogen, der aus einer Auflösung von Wachs und Gummi in Alkohol besteht (Ind. Bl. 1886, 165). Arthur Lehmann.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886		im Jahre 1885	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Holzborke und Gerberlohe . . .	684 196	35 953	652 055	34 437
„ Leder	36 407	44 166	40 813	41 644

XXXVII. Leim.

Bodländer und Traube (Ber. **19**, 1871). Ueber die Unterscheidung von Eiweisskörpern, Leim und Peptonen auf capillarimetrischem Wege. Die Verf. zogen aus reiner Gelatine durch 48stündiges Behandeln mit kaltem Wasser das Leimpepton aus und untersuchten sowol dieses, als auch den zurückbleibenden Leim im Vergleich mit anderen Peptonen bezw. Eiweisskörpern. Da die Ermittelung der Steighöhe in Capillaren sich bei diesen Stoffen als ungeeignet erwies, so benutzten die Verf. eine Tröpfelung, nachdem sie gefunden, dass die Volumina der Tropfen, welche sich an kleineren horizontal gestellten kreisförmigen Endflächen von Capil-

laren bilden, genau proportional sind, den Steighöhen im capillaren Rohre. Sie bestimmten die Tropfenzahl, die ein bestimmtes Volumen giebt und die daher umgekehrt proportional der Steighöhe ist. Die Zahl war bei Wasser 47·6, bei verdünnten Leimlösungen von 1—1·7 Proc. = 53, bei Leimpeptonlösung von 0·02 Proc. = 48·3, von 0·1 Proc. = 50, von 2 Proc. = 60·3—62, von 4 Proc. = 70.

Nach P. Herrmann (Ind. Bl. **85,** 174) besteht der Fischleim wesentlich aus Chondrin, das nur schwierig in trockener Form zu gewinnen ist und getrocknet an der Luft wieder zerfliesst und nicht mehr gelatinirt. Man bringt daher den durch Carbolsäure vor Fäulnis geschützten Leim in gallertartigem Zustande in Fässern verpackt in den Handel. Seine Hauptverwendung ist die zu Appreturzwecken, da seine Bindekraft, seiner Zusammensetzung entsprechend, nur gering sein kann.

Stanford untersuchte die wichtigsten Gelatine gebenden Substanzen, indem er die Mengen ermittelte, welche mit 100 Tln. Wasser schmelzen und den Schmelzpunkt bestimmte.

Gelose	4	Tle.	auf	100	Tln.	Wasser	31	° C.	Schmelzp.
Gelideum corneum .	8	„	„	„	„	„	31	„	„
Chondrus crispus. .	30	„	„	„	„	„	26·5	„	„
Hausenblase . . .	32	„	„	„	„	„	21	„	„
Gelatine	32	„	„	„	„	„	15	„	„
Caragheenin . . .	36	„	„	„	„	„	21	„	„
Agar-Agar	60	„	„	„	„	„	31	„	„

Gelose kommt aus China in den Handel und ist der eingetrocknete Schleim der Alge *Lawrenzia papillosa*. *Gelideum* und *Chondrus* sind Algen von den Küsten Englands. Caragheenin wird aus *Chondrus crispus* bereitet. Agar-Agar ist *Euchemia spinosa*. Nach dieser Tabelle ist Gelose die stärkste der leimgebenden Substanzen; sie wird jedoch die Gelatine in der Pharmacie nicht zu verdrängen vermögen, da der Schmelzpunkt der Gelose zu hoch liegt (Pharm. Centralh. **26,** 63).

Algin[1]) durch Extrahiren von *Laminazia* mit Sodalösung erhalten, ist sehr klebrig und dient als Ersatzmittel für Gelatine (das. **25,** 614).

Buchner (Ber. **19,** 853) hat Versuche zur Ermittelung der Constitution der Gelatine angestellt. Schützenberger (C. r. **102,** 1296) stellt eine Constitutionsformel für Gelatine oder Osseïn auf.

Lindner in Wien benutzt nach D. P. 38597 zur Verzierung von Flächen einen Leimanstrich, den man rasch trocknet. Hierbei entstehen in diesem Leimüberzuge Risse und Sprünge, die in ihrer Unregelmässigkeit eine eigentümliche, der Textur des Krokodilleders ähnliche Zeichnung bilden. Der Leimlösung kann irgend ein Farbstoff zugesetzt werden. Durch Zusatz von etwas Chromsäure oder Gerbsäure u. dergl. wird der Leimüberzug gegen Feuchtigkeit unempfindlich gemacht. Wird ein solcher mit Mineralfarben gefärbter Leimüberzug auf Porcellan erzeugt und nach dem

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8,** S. 429.

Trocknen das letztere wie gewöhnlich gebrannt, so entstehen darauf ähnliche Muster, wie auf Papier und Holz, in der betreffenden Erdfarbe.

Zur Herstellung eines Klebmittels werden von M. Strasser in Niederschönhausen bei Berlin (D. P. 37074) 20 kg weisser Candiszucker pulverisirt und mit 7 kg frischer Kuhmilch aufgekocht; diese Masse wird in kochendem Zustande mit 50 kg 36 Proc. Natronwasserglas zusammengerührt, das Ganze bis auf 40° R. abgekühlt und dann zum Zweck der Brockenbildung in Blechkastchen gegossen. Nach drei Tagen wird die Masse in Brocken verwandelt welche wie natürliches Gummi arabicum aussehen.

E. E. Waters in New-York, V. St. A. stellt einen Albuminersatz (E. P. 7016/1885) aus frischem oder gesalzenem Fischrogen her; derselbe wird gewaschen, dann aufgeschlitzt und seines Inhaltes entleert. Dieser wird mit 3—4 Tln. Wasser, zu dem man etwas Ammoniak oder ein anderes Alkali hinzugesetzt hat, während 24 Stunden und darüber digerirt. Die Lösung kann nach dem Filtriren eingedampft werden, zweckmässiger verfährt man jedoch zur Herstellung eines reineren Productes derart, dass man die Lösung mit einer Säure neutralisirt und so das gelöste Eiweiss in geronnenem Zustande abscheidet. Der von Wasser möglichst befreite Niederschlag wird durch allmählig verstärkte Pressung in einen festen Kuchen verwandelt und sorgfältig getrocknet. Das Product kann mit passenden Ingredientien gemischt als Nahrungsmittel dienen. Will man es zur Fixirung von Farben auf Geweben oder Papier verwenden, so wird es in ganz schwach ammoniakalischem Wasser gelöst.

Arthur Lehmann.

XXXVIII. Organische Säuren.

W. Rudnew (Dingl. **264**, 88 u. 128) unterzieht die Fabrikation der Holzessigsäure einer eingehenden Kritik. Zunächst bespricht er eine Untersuchung von A. Jakowlew „Ueber die Ausbeute der Essigsäure aus verschiedenen Holzarten", nach welcher das weiche Lindenholz die grösste Ausbeute an Essigsäure giebt; dann führt er eine Arbeit von S. Wienzkowsky „Ueber eine technisch brauchbare Darstellung der Holzessigsäure" näher aus. Die in Russland gebräuchliche Methode der Gewinnung besteht in der Sättigung von Holzessig mit Kalkhydrat und Verarbeitung des gewonnenen unreinen essigsauren Kalkes auf Essigsäure. Es ist dieses Verfahren nach dem Verf. sehr unzweckmässig, da es eine unreine Essigsäure liefert, auch ist die Ausbeute zu gering, da bei der Darstellung des essigsauren Kalkes eine zu hohe Temperatur angewendet wird, die Verluste an Essigsäure bewirken. S. Wienzkowsky gelingt es nun, ein reines Kalkacetat aus Holzessig durch Destillation der rohen Säuren in eine heisse Kreidemilch. Phenol und flüchtige Substanzen gehen mit den Wasserdämpfen weg, während die harzartigen nicht gelöst werden können, da stets Kreide im Ueberschuss ist. So stellt Verfasser ein reines Kalkacetat

dar, welches durch Destillation mit verd. Schwefelsäure eine rein verdünnte Essigsäure, und durch Destillation dieser mit conc. Schwefelsäure eine conc. Säure liefert. Diese letztere Methode übertrifft die in Fabriken gebräuchliche Methode in folgenden Punkten: 1) Man gewinnt eine viel grössere Ausbeute an Essigsäure; 2) man erhält die Essigsäure in reinem Zustande, und 3) kann die Verarbeitung des Holzessigs in kürzerer Zeit ausgeführt werden.

Zur Trennung der Oelsäuren von den rohen Fettsäuren benutzt A. Baudet (D. P. 37397) eine verdünnte Potasche- oder Sodalösung: zunächst werden nur die Oelsäuren verseift. Durch Abziehen der Seifenschicht von den geschmolzenen Fettsäuren, Waschen derselben mit Wasser, verdünnten Säuren und nochmals Wasser werden die Fettsäuren rein erhalten.

Ueber eine bequeme Darstellungsweise bromirter Fettsäuren durch Einwirkung von Brom auf ihre Chloride bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff berichtet A. Michael (J. pr. Ch. **35**, 92).

Die durch fractionirte Destillation gewonnene reine Buttersäure siedet nach A. Bannow (Ber. **19**, 2552) zwischen 160—173°. Eine reinere Säure durch fractionirte Destillation zu gewinnen ist nicht möglich, deshalb führt der Verfasser diese Säure in Aethyläther über und reinigt diesen durch fractionirte Destillation von den Homologen; nach dem Verseifen desselben erhielt er eine bei 159—165° siedende Säure.

E. Schmidt (Arch. Pharm. **24**, 528) zeigt das Vorkommen der Angelicasäure in der Sumbulwurzel.

Ueber Derivate der Erucasäure und Brassidinsäure berichten C. L. Reimer und W. Will (Ber. **19**, 3320).

J. L. Wolff (Ber. **20**, 1017) untersucht die im alkalischen Waschwasser der Harzöle vorhandenen Fettsäuren. Eine Trennung der verschiedenen Säuren durch Umwandlung in ihre Aethyläther und Fractionirung ändert Verfasser dahin ab, dass er die aus den Aethern gewonnenen Amide umkrystallisirt. Es gelingt ihm so, die Amide der Valeriansäure, Oenantylsäure, Octyl-, Nonyl- und Undecylsäure von einander zu trennen und somit das Vorhandensein der Säuren zu beweisen.

Eine Synthese zweiatomiger einbasischer Säuren giebt S. Reformatsky (Ber. **20**, 1210) an. Derivate der Diazobernsteinsäure beschreiben Th. Curtius und F. Koch (Ber. **19**, 2460.)

W. Autenrieth (Ber. **20**, 1531) berichtet über substituirte Crotonsäuren, A. Claus (Ber. **20**, 1374) über alkylirte Benzoyl-β-propionsäuren.

Als Indicator für Citronensäure, bei der Bestimmung derselben im Citronensafte, empfiehlt F. Watts (Journ. chem. Soc. **5**, 214) alkoholische Curcumatinctur unter Anwendung der Tüpfelmethode.

Eine Methode, Aconitsäure in 45 Proc. Ausbeute aus Citronensäure zu gewinnen, beschreibt W. Hentschel (J. pr. Ch. **35**, 205). Die letztere wird mit dem gleichen Teile Schwefelsäure und halb so viel Wasser 5—6 Stunden

am Rückflusskühler erwärmt, und die Krystallmasse mit rauchender Salzsäure ausgewaschen.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure giebt J. B. Haycraft (Zeitschr. f. anal. Ch. **25**, 165) an, sie beruht auf der Thatsache, dass harnsaures Silber in Ammoniak unlöslich ist. Ein Zusatz von Natriumbicarbonat verhindert die Reduction des Salzes, dieses wird abfiltrirt und nach Volhard's Methode der Silbergehalt bestimmt.

Blarez und Denigès (C. r. 1887, 789) zeigen, dass zur titrimetrischen Bestimmung der Harnsäure mittelst Permanganat die Lösung derselben sehr stark verdünnt (1:8000), unter Zusatz von 3·5 Schwefelsäure und in nicht grösserer Menge als etwa 0·1 Harnsäure entspricht, angewendet werden darf, um genau übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Eine der blauen Jodstärke entsprechende Jodcholsäure-Verbindung hat F. Mylius (Ber. **20**, 683) dargestellt, er giebt derselben die Formel $(C^{24}H^{40}O^5J)^4 \cdot JH + x\,H^2O$, während P. Latschinoff in einem Berichte über die Gallensäuren (Ber. **20**, 1043) der wasserfreien Cholsäure die Formel $C^{25}H^{42}O^5$ giebt und die der Choleïnsäure als $C^{25}H^{42}O^4$ feststellt.

Nach Mosso (Arch. per le szienze med. Turin 1886, 407) lösen 100 cbcm Wasser 0·4305 g, 100 cbcm absol. Alkohol 3·0 g Fahlberg'sches Saccharin.[1]) Die Süsse stellt sich im Vergleich zu gewöhnlichem Zucker wie 1:280. Ueber die antiseptischen Eigenschaften giebt Stutzer (Saccharin, Leipzig 1885) Aufschluss und ist mit Adducco und Mosso (*Gazetta della cliniche di Torino* 1886, 14 und 15) derselben Meinung, dass Saccharin dem Organismus unschädlich sei. Der Nachweis, z. B. im Traubenzucker, gelingt nach Reischauer (D. Zuckerind. 1886, 123) durch Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Aether, Verdunsten und Schmelzen des Rückstandes mit Soda und Salpeter. Die aus Saccharin gebildete Schwefelsäure kann noch bei weniger als 0·1 Proc. quantitativ bestimmt werden. Vgl. den Bericht über Saccharin in Dingl. **264**, 569.

Auf mannigfachem Wege wurde die Synthese aromatischer Säuren versucht. B. Heymann und W. Königs (Ber. **19**, 3304) stellen durch Oxydation homologer Phenole mittelst Kaliumpermanganat die entsprechenden Carbonsäuren dar, am besten eignen sich dazu die sauren schwefelsauren Aether; auf diese Weise führen sie thymylschwefelsaures Kalium in Oxycuminsäure über. L. Gattermann und G. Schmidt (Ber. **20**, 858) benutzen Harnstoffchlorid zur Einführung der Carbonylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff. Es bilden sich zunächst die Säureamide, die durch Aetzkali verseift Säuren liefern. Bisher stellten sie aus Toluol p-Toluylsäure, aus Cumol Cuminsäure, aus Naphtalin α-Naphtoësäure dar, auch bei Phenoläther bewährt sich diese Reaction, es entsteht aus Anisol Anissäure, aus Brentcatechindimethyläther Veratrumsäure. E. Lellmann und Bonhöffer (Ber. **19**, 3231) lassen Diphenylharnstoffchlorid

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 394.

auf Benzolwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, um zu aromatischen Säuren zu gelangen, es tritt dabei die Carbonylgruppe stets in die Parastellung. H. Wende (Ber. **19**, 2324) wendet das Salicylsäureverfahren, Einwirkung von Kohlensäure auf Kreosolnatrium, an, um zu Kreosolcarbonsäure zu gelangen.

Ueber Bromorthotoluylsäure und β-Bromphtalsäuren, C. Nairrisson (Ber. **20**, 1016).

E. Baumann (Ber. **19**, 3218) zeigt, dass durch Schütteln wässriger Alkohole mit Benzoylchlorid und Natriumhydrat die Ester der Benzoësäure entstehen.

Zur Darstellung der Salole wendet H. Eckenroth (Arch. Pharm. **24**, 928) Chlorkohlenoxyd an. Durch Einwirkung desselben auf ein erwärmtes Gemenge von salicylsaurem Natrium und Phenolnatrium, Auswaschen des gebildeten Chlornatriums, bleibt Salol zurück. Brom erzeugt ein Monobromsalol.

J. F. Eykmann (Rec. trav. chim. **5**, 297) berichtet über das Vorkommen der Zimmtsäure in der Familie der Ericaccen. Einem eingehenden Studium unterzieht W. Müller (Ber. **20**, 1212) die Meta-Methylzimmtsäure und stellt Derivate dar.

Nach dem D. P. 38052 hat F. v. Heyden Nachfolger durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure bei hohem Druck und einer Temperatur von 100—145° auf die Alkalisalze von α- oder β-Naphtol Oxynaphtoësäuren dargestellt.

Ueber Naphtoësäuren berichtet A. Ekstrand (Ber. **20**, 1353), über Naphtolcarbonsäuren R. Nietzki und A. Guitermann (Ber. **20**, 1274).

W. Will.

XXXIX. Alkaloide.

1. Sauerstofffreie Alkaloide.

Pyrrolderivate. Nach Kalle & Co. (D. P. 38423) entsteht durch Behandlung von Pyrrol und Pyrrolcarbonsäuren mit Chlor resp. Brom in alkoholischer Lösung Tetrachlorpyrrol, resp. Tetrabrompyrrol. Durch Erhitzen dieser Verbindungen mit gleichen Mol. Alkali und Halogenalkylen in alkoholischer Lösung entstehen chlor- und bromsubstituirte Alkylpyrrole, die durch Umsetzung mit Jodkali in Jodderivate übergeführt werden. Durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol erhielten M. Dennstedt und J. Zimmermann (Ber. **19**, 2189 und 2200) Aethylpyrrol und Acetylaethylpyrrol, conc. Salzsäure erzeugt aus ersterem ein Dihydropicolin, Phtalsäureanhydrid ein Pyrrolenphtalid. Um die Ketonnatur eines Acetylpyrrols $C^4H^3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH^3$ nachzuweisen, stellen sie eine Phenylhydrazinverbindung dar, die durch Natriumamalgam reducirt ein Pyrrylmethylpinakon

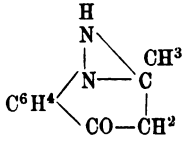
$$\begin{matrix} C^4H^4N \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\!\! C(OH) \cdot C(OH) \!\!<\!\! \begin{matrix} C^4H^4N \\ CH^3 \end{matrix}$$

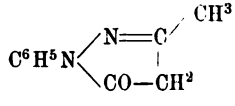
liefert.

A. Baeyer (Ber. **19**, 2184) berichtet über ein Condensationsproduct von Pyrrol mit Aceton, auch M. Dennstedt und J. Zimmermann (Ber. **20**, 850) beobachteten ein solches bei Gegenwart von Zinkchlorid, es entsteht ein c-Isopropylpyrrol, welches durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zwei Acetylverbindungen liefert. Benzaldehyd condensirt sich mit c-Acetyl c-Isopropylpyrrol zu c-Isopropylcinnamylpyrrol. In der Kalischmelze entsteht aus Isopropylpyrrol eine Pyrrolmonocarbonsäure. Salzsäuregas in eine aetherische Lösung des Isopropylpyrrols geleitet, erzeugt das salzsaure Salz einer neuen Base, die bei 280—290° siedet und Aehnlichkeit mit 1·4-Dimethylpyrrol zeigt, deren Identität jedoch noch nicht festgestellt wurde; ebenso stellen die Verfasser (Ber. **20**, 1760) Propionylpyrrole dar, die den Acetylverbindungen entsprechen. L. Knorr (Ann. **236**, 69) betrachtet die früher als Phenyl-β-imidocrotonsäure $CH^3 \cdot C(NH \cdot C^6H^5) \cdot CH \cdot COOH$ bezeichnete Anilacetessigsäure nunmehr als das Anilid der Acetessigsäure $CH^3 \cdot CO \cdot CH^2 \cdot CO\,NHC^6H^5$, die durch salpetrige Säure in Isonitrosoacetessigsäureanilid übergeführt wird, beide Verbindungen zusammen reducirt liefern Pyrrolabkömmlinge. Verf. beschreibt (Ann. **236**, 290) die durch Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester auf Hydroxylamin [(1)-Oxy-(2·5)-dimethylpyrrol-(3·4)-dicarbonsäureester], und zusammen mit A. Franzen, (Ann. **236**, 303) auf Metylphenylhydrazin [Methylphenyl-(1)-amido-(2·5)-dimethylpyrrol-(3·4)-dicarbonsäureester], ferner auf m-Toluylendiamin [m-Amido-(1)-tolyl-(2·5)-dimethylpyrrol-(3·4)-dicarbonsäurerester] und auf Glycocoll [2·5-Dimethylpyrrol-(3·4)-dicarbonsäureester-(1)-essigsäure] entstehenden Pyrrolderivate.

L. Knorr (Ann. **238**, 137) kommt durch den mannigfachen Aufbau des Acetessigesters in Pyrazolderivate zu der Annahme, dass die meisten β-Diketone der Formel $R' \cdot CO \cdot CHR'' \cdot COR'''$ mit primären aromatischen Hydrazinen Pyrazolderivate geben, und dass die meisten ungesättigten Ketone und Aldehyde der Formeln $R' \cdot CO \cdot CR'' : CHR'''$ resp. $HCO \cdot CR' : CHR''$ sauerstofffreie Pyrazolderivate liefern, während aus den entsprechenden Säuren und statt der β-Diketone die β-Ketonsäuren sauerstoffhaltiger Pyrazolbasen entstehen (der Nachweis geschieht durch Kochen mit Säuren und Eintauchen eines Fichtenspahns, alle Pyrrolabkömmlinge färben denselben rot). Somit bezeichnet er die aus Acetessigester mit Phenylhydrazin erhaltenen, früher als Chinizinderivate aufgefassten Verbindungen nunmehr als Pyrazolderivate.

Oxymethylchinizin ist demnach (1)-Phenyl-(3)-methyl-(5)-pyrazolon





Die Wasserstoffatome der CH^2-Gruppe zeigen sauren Charakter, die Silberverbindung giebt mit Jod Bis-Phenylmethylpyrazolon. Verf. beschreibt ausführlich die auf mannigfachem Wege dargestellten Pyrazolone, von denen

noch als besonders wichtig das in der Medicin als Antipyrin[1]) angewandte, früher Dimethyloxychinizin bezeichnete, jetzt als (1)-Phenyl-(2·3)-Dimethyl-(5)-pyrazolon erkannte Derivat hervorgehoben zu werden verdient, Antipyrin wird durch Methylirung von Phenylmethylpyrazolon dargestellt, es findet dabei eine Umwandlung der Methengruppe in eine Methingruppe statt, was aus der Bildung desselben aus symmetrischem Phenylmethylhydrazin hervorgeht.

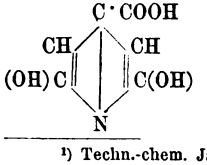
L. Balbiano (Atti d. R. Acc. d. Linc. 1887, 849) beobachtete durch Condensation von Epichlorhydrin und Phenylhydrazin die Entstehung eines Phenylpyrazols $C^9H^8N^2$.

H. Oldach (Ber. **20**, 1654) gelangte durch Erhitzen des salzsauren β-Methyltetramethylendiamins, welches durch Reduction von Brenzweinsäurenitril mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten wurde, zu β-Methylpyrrolidin.

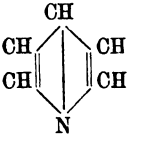
Pyridinbasen. Wie man aus der Wechselwirkung der salzsauren Salze primärer aromatischer Amine auf Aldehyde, Ketone, Aldehyd- und Ketonsäuren zu Chinolinderivaten gelangt, so stellt J. Plöchl (Ber. **20**, 722) durch Einwirkung einer concentrirten Salmiaklösung auf die betreffenden Aldehyde etc. in höherer Temperatur Pyridinderivate dar. Bis jetzt hat Plöchl aus Paraldehyd Collidin und aus Propionaldehyd Parvolin dargestellt. Auf ähnlicher Synthese beruht die Darstellung des Collidins durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Aldehyd, über die E. Dürkopf (Ber. **20**, 444) berichtet. Zur Constitution des Aldehydcollidins bemerken E. Dürkopf und M. Schlaugk (Ber. **20**, 1660), dass bei der Oxydation eine Methylpyridincarbonsäure entsteht, die mit Kalk erhitzt α- Picolin liefert, somit das Aldehydcollidin nicht als α-Aethyl-γ-Methylpyridin aufzufassen sei.

Die Stellung der substituirten Pyridine, die Ciamician und Dennstedt (Ber. **14**, 1153) durch Einwirkung von Chloroform auf Pyrrolkalium erhalten haben, ist nunmehr ermittelt, da G. Ciamician und P. Silber (Ber. **20**, 191) durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Pyrrolkalium Metaphenylpyridin erhalten haben, somit ist durch die Stellung des Phenylrestes diejenige des aufgenommenen Kohlenstoffatomes angezeigt. Einen Beitrag zur Erkenntnis der Pyridinformel liefert S. Ruhemann (Ber. **20**, 799).

Wie schon Behrmann u. Hofmann (Ber. **17**, 2681) zeigten, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Citramid Citrazinsäure, eine Dioxypyridincarbonsäure. Ruhemann (Ber. **20**, 799) stellte aus Acetylcitronensäureäthyläther durch Einwirkung von Ammoniak Citrazinamid dar, welches beim Erwärmen mit conc. Salzsäure Citrazinsäure liefert. Letztere Reaction zeigt, dass der Stickstoff mit dem gegenständigen Kohlenstoffatom in Bindung tritt, somit eine Dioxypyridincarbonsäure (Citrazinsäure) der Formel



einem Pyridin der Formel



entspricht.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 397.

Verschiedene Platinbasen des Pyridins beschreibt S. G. Hedin in seiner Dissertation (Lund).

Oechsner de Coninck (C. r. **102**, 1479 und **103**, 62 und 640) berichtet über Darstellungen roter Farbstoffe durch Einwirkung von Aetzkali auf die Jodmethylate des Pyridins und Chinolins.

Die in der Reinigungssäure des Steinkohlenteers enthaltenen Basen, namentlich die Lutidine, untersuchten G. Lunge und J. Rosenberg (Ber. **20**, 127). In der bei 141—144° erhaltenen Fraction konnten sie ein $\alpha\alpha$-Dimethylpyridin durch Quecksilberchlorid isoliren, in einer bei 153—156° erhaltenen ein $\alpha\gamma$-Dimethylpyridin (α-Lutidin), deren Identität sie durch Verwandeln in die betreffenden Lutidinsäuren constatirten, in der bis 170° übergehenden Fraction konnten reine Basen nicht abgeschieden werden, jedoch gelang es durch Oxydation zwei Säuren, die α-Lutidinsäure und die Isocinchomeronsäure, darzustellen, letztere entspricht einem $\alpha\beta$-Dimethylpyridin. Durch Destillation von Lutidin mit Zinkstaub erhielten W. Conrad und W. Epstein (Ber. **20**, 162) dasselbe Lutidin, welches Epstein aus $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridinbicarbonsäure, sowie Engelmann aus $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\beta\beta'$-Pyridincarbonsäure darstellten; aus demselben wurde durch Phosphorpentachlorid ein Chlorlutidin, und durch Einwirkung von Anilin auf letzteres ein Phenylamidolutidin erhalten.

W. Roser (Annal. **234**, 116) berichtet über die Einwirkung von Jodmethyl auf Pyridincarbonsäuren; aus Nicotinsäure erhielt er das Methylammoniumjodid, dasselbe aus Chinolinsäure unter Kohlensäureabspaltung, während Pyridintricarbonsäure und Cinchomeronsäure unter Kohlensäureabspaltung Apophyllensäure $C^5H^3\begin{matrix}(COOH)N\cdot CH^3\\ COO\end{matrix}$ liefert.

Nach H. Skraup (Monatsh. f. Chem. **7**, 210) liefern alle Pyridincarbonsäuren, die eine COOH-Gruppe in α-Stellung enthalten, mit Eisenvitriol eine rotgelbe Färbung.

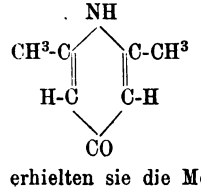
Als Zwischenstufen, die bei der Oxydation der Pyridinbasen von der Formel $C^5H^2N(CH^3)\alpha'(CH^3)\alpha R\gamma$ entstehen, isolirte S. Altar (Annal. **237**, 182). I. Monocarbonsäuren: aus synth. Collidin $\alpha\gamma$-Dimethylpicolinsäure, aus Parvolin Methyläthylpyridincarbonsäure; II. Dicarbonsäuren: aus Collidin und aus Parvolin Picolindicarbonsäure. Es ist also letztere α-Methyllutidinsäure ($CH^3:CO^2H:CO^2H = \alpha:\alpha:\gamma$); letztere ist identisch mit Böttinger's Uvitoninsäure. Böttinger's Picolinsäure (Ber. **17**, 92), die aus Uvitoninsäure durch CO^2-Abspaltung entsteht, ist somit α-Methylisonicotinsäure ($CH^3:COOH = \alpha:\gamma$).

Ueber die Darstellung von Halogenderivaten der Pyridinbasen aus Pyridincarbonsäuren berichtet G. Pfeiffer (Ber. **20**, 1343). Brom wirkt auf Collidindicarbonsäureester so ein, dass es die Carbonylgruppen ersetzt; es entsteht also neben Collidindicarbonsäuredibromid symmetrisches Dibromcollidin, welches durch Oxydation eine Dibrompyridintricarbonsäure liefert; diese giebt durch Erhitzen $\beta\beta'$-Dibrompyridin und letzteres ist identisch mit

Hofmann's Dibrompyridin (Ber. **12**, 988). Aus Lutidindicarbonsäure und Brom entsteht Dibromlutidin, aus Chinolinsäure nicht $\alpha\beta$- sondern $\beta\beta'$-Dibrompyridin, es tritt also hier Brom nicht an die Stelle der COOH(α)-Gruppe, sondern in die β'-Stellung. Dasselbe findet bei der Pyridinpentacarbonsäure statt, es tritt also das Halogen an die vom Stickstoff entfernteste Stelle. Durch Einwirkung von Jod auf Chinolinsäure entsteht ein Dijodoxypyridin; letzteres ist so zu erklären, dass zunächst ein $\alpha\beta\beta'$-Trijodpyridin entsteht, welches jedoch mit Wasser das α-Jodatom gegen OH austauscht: $C^5H^2J^2(OH)N$.

E. Keiser (Am. Ch. J. **8**, 308) berichtet über die Einwirkung von Chlor auf Pyridin. Lässt man beide getrocknet auf einander einwirken, so entsteht neben salzsaurem Dichlorpyridin ein Chloradditionsproduct C^5H^5NCl, in wässriger Lösung neben Stickstoff und Kohlensäure noch $C^5H^5N \cdot HOCl$ unterchlorigsaures Pyridin, in wässriger alkalischer Lösung neben N und CO^2 noch Chloroform und Dichloressigsäure. Durch Anwendung verschiedener Reductionsmittel auf Picolinsäure gelangte E. Seyfferth (Journ. pr. Chem. **34**, 241) zu verschiedenen Producten; durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure entstand neben α-Picolin ein Piperidin, durch Zink und Essigsäure nur α-Picolin. Ferner untersuchte er die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Picolinsäure, es entstanden gechlorte Picoline, und aus diesen durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure eine Monochlorpicolinsäure und eine Monochloroxypicolinsäure; aus Nicotinsäure erhielt er eine Dichlornicotinsäure und eine Monochloroxynicotinsäure.

M. Conrad und M. Guthzeit (Ber. **20**, 154) stellten durch Einwirkung von Ammoniak auf Dimethylpyrondicarbonsäureester Lutidondicarbonsäureester, daraus die Lutidondicarbonsäure und Lutidon



dar; durch Anwendung von Methylamin resp. Anilin erhielten sie die Methyl- resp. Phenylverbindungen des Lutidons.

Durch Einwirkung von Chloral auf α-Picolin erhielten A. Einhorn und A. Liebrecht (Ber. **20**, 1592) ω-Trichlor-α-oxy-propylpyridin, welches durch Kalilauge in α-Pyridylacrylsäure übergeführt wird. Durch Einwirkung von Aethylen auf Pyridin gelangte A. Ladenburg (Ber. **20**, 1643) zu α-Vinylpyridin. Durch Einwirkung von Brom und Natronhydrat auf α-substituirte Piperidine stellte der Verfasser (Ber. **20**, 1645) α-substituirte Piperideïne dar, Körper, welche 2 Atome H weniger enthalten, als das Piperidin und seine Homologen.

Chinolinbasen. Eine Reihe von Chinolinabkömmlingen durch Synthese metasubstituirter Amine stellten E. Lellmann und H. Alt (Ann. **237**, 307)

dar, in der Hoffnung zu a-Methylchinolin zu gelangen; aus p-Xylidin erhielten sie Ortho-α-Dimethylchinolin, daraus jedoch eine o-Methylchinolin-α-Carbonsäure und durch Destillation mit Kalk o-Methylchinolin. Bei der Anwendung von p-Brom-m-Amidobenzoësäure gelangten die Verfasser zu o-Bromchinolin-α-Carbonsäure, die bei der Reduction in Tetrahydrochinolin-α-Carbonsäure übergeht; diese Säure ist identisch mit einer von O. Fischer und G. Körner (Ber. **17**, 765) bereiteten, aber nicht mit einer von Skraup und Schlosser (Ber. **16**, 2263) aus m-Amidobenzoësäure erzeugten, wie Fischer und Körner angeben, denn Verfasser erhielten aus m-Amidobenzoësäure eine achte Chinolincarbonsäure, die bei 338° schmilzt und ebenfalls zu Tetrahydrochinolin-α-Carbonsäure reducirt wird, deshalb als Pseudo-α-Chinolin-Carbonsäure bezeichnet wird. Wenn m-Amidobenzolsulfonsäure der Skraup'schen Synthese unterworfen wird, so entsteht nach E. Lellmann und G. Lange (Ber. **20**, 1446) Anachinolinsulfonsäure, die durch Ueberführung in die Pseudo-a-Chinolincarbonsäure identificirt wurde. M. Conrad und L. Limpach (Ber. **20**, 944) gelangten durch Condensation von β-Phenylamidocrotonsäureester, dessen Darstellung L. Knorr (Ber. **20**, 1397) beschreibt, zu γ-Oxychinaldin und stellten einige Derivate (Ber. **20**, 948) desselben dar.

Synthetisch erhielt S. Gabriel (Ber. **19**, 1653) Isochinolin aus Homo-o-Phtalimid; durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid entsteht zunächst Dichlorisochinolin, und (1·3) Chloroxyisochinolin, ersteres wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 170° in (3) Chlorisochinolin und auf 200° erhitzt in Isochinolin übergeführt. Verfasser studirte die Reaction in ihren einzelnen Phasen und stellte einige Derivate des Isochinolins dar, auch S. Rügheimer (Ber. **19**, 1169) gelangt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Hippursäure zu einem Chlorderivat des Isochinolins. Ueber einige Derivate des Isochinolins von S. Hoogewerff und W. van Dorp siehe (Rec. trav. chim. **5**, 305).

O. Doebner und W. v. Miller (Ber. **19**, 1196) berichten über Derivate des α-Phenylchinolin, L. Reher (Ber. **19**, 2995) über α- und γ-Aethylchinolin.

Das von Weidel dargestellte Dichinolin ist nach einer Untersuchung von H. Weidel und H. Strache (Monatsh. f. Chem. **7**, 280) als (Py-α-Py-α)-Dichinolyl aufzufassen, sie beschreiben die durch Oxydation desselben entstehenden Producte. Ferner stellten H. Weidel und Gläser (Monatsh. f. Chem. **7**, 308) mehrere Sulfosäuren des Dichinolyl dar; aus der β-Disulfosäure entsteht in der Kalischmelze β-Dioxydichinolyl. Schon früher hat H. Weidel (Ber. **16**, 422) constatirt, dass der Sauerstoff der Luft bei der Bildung des Dipyridyls $C^{10}H^8N^2$ eine wesentliche Rolle spielt, dasselbe beobachtet der Verfasser (Monatsh. f. Chem. **8**, 120) bei der Bildung von Py-α-Py-α-Dichinolyl. Es gelingt ihm aus Chinolin durch Erhitzen mit

Platinasbest 8 Proc. desselben darzustellen; aus Chinolin und Anilin erhielt er Amidophenylchinolin $C^{15}H^{12}N^2$ 25—40 Proc. Letzteres ist nach Weidel als p-Amido-α-Phenylchinolin zu bezeichnen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf letztere Base gelangt W. zu p-Oxy-α-Phenylchinolin. In den Mutterlaugen des Amidophenylchinolins befindet sich noch ein Py-α-B^4-Dichinolyl $C^{18}H^{12}N^2$. Zu dialkoxylirten Dichinolylen gelangt man, nach einem Verfahren (D. P. 38790) der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld, wenn Dianisidine der Skraup'schen Chinolin-Synthese unterworfen werden; durch nascirenden Wasserstoff entsteht dimethyloxylirtes Hydrodichinolyl.

W. Koenigs und J. Nef (Ber. **20,** 622) stellen durch Nitrirung des Py-3-Phenylchinolin Nitroverbindungen dar, die sie in die entsprechenden Amidoderivate verwandeln. Aus den α- und β-Amidoverbindungen gelangten sie zu den Phenolen und untersuchten deren Verhalten in der Kalischmelze, es resultirten die α- und β-Phenoloxychinoline C^9H^6NO. C^6H^4OH. Die Amidoderivate, der Skraup'schen Synthese unterworfen, lieferten Py-3-B-α- und β-Dichinolyl $C^{18}H^{12}N^2$.

Die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures malonsaures Anilin und Homologe von Rügheimer und Hofmann (Ber. **17,** 736 und **18,** 2975) erhaltenen Chinolinabkömmlinge, ein dreifach gechlortes Chinolin und ein Dichloroxytoluchinolin, enthalten, nach L. Rügheimer und C. G. Schramm (Ber. **20,** 1235) in den trichlorirten Verbindungen zwei Chloratome in der α- und γ-Stellung im Pyridinring, in den dichlorirten ein Cl in der α-Stellung und das Hydroxyl in γ-Stellung.

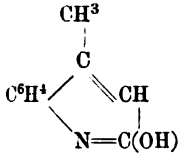
Ueber Chinolindisulfosäuren und Derivate siehe W. La Coste und Fr. Valeur (Ber. **20,** 95), über Ortho- und Anachinolinsulfosäure O. Fischer (Ber. **20,** 731).

Um eine Chinolindicarbonsäure zu erhalten, unterwarf M. Tortelli (Gazz. chim. **16,** 366) α-Amidophtalsäure der Chinolinsynthese, er erhielt neben einer Dicarbonsäure noch eine Chinolinmonocarbonsäure. Erstere verwandelt sich durch Sublimation in letztere, dieselbe ist Metachinolincarbonsäure. Zur Kenntnis der Cinchoninsäure berichten A. Clauss u. M. Kickelhayn (Ber. **20,** 1604).

R. Schmitt und F. Engelmann (Ber. **20,** 1217) gelangten zur Orthooxychinolincarbonsäure durch directe Einwirkung von Kohlensäure auf o-Oxychinolinnatrium unter Druck und erhöhter Temperatur. Durch Hydrirung entstand eine Tetrahydroverbindung der Säure.

Ortho-para-Dimethylchinaldin erhielt G. Panajotow (Ber. **20,** 32) aus as. Meta-Xylidin mit Paraldehyd und Salzsäure. Durch Oxydation wurde Orthomethylchinaldin-para-Carbonsäure und durch Destillation dieser mit Kalk o-Methylchinaldin erhalten.

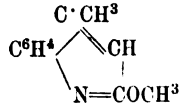
Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetessiganilid erhielt L. Knorr (Ann. **236,** 69) Oxylepidin oder γ-Methylcarbostyril.

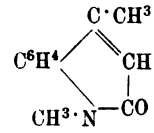


Oxylepidin

Wird dieses mit Zinkstaub destillirt, so entsteht γ-Lepidin, durch Behandlung mit Phosphorpentachhlorid Chlorlepidin. Natriummethylat und Jodmethyl lassen zwei Isomere entstehen,

Methoxylepidin und Methyllepidon





Durch Erhitzen geht die erstere Base in die zweite über, letztere entsteht auch bei der Condensation von Methylanilin mit Acetessigäther.

Eine Erklärung der Bildung von Chinolinderivaten aus aromatischen Aminen und Aldehyden resp. Ketonen liefert C. Beyer (Ber. **20,** 1767). Durch Condensation von Benzoylacetonanilid erhielt Verfasser γ-Phenylchinaldin und aus Dibenzoylmethananilid α-γ-Diphenylchinolin.

Ueber Chinoxalinbasen berichtet O. Hinsberg (Ber. **19,** 1253 und Ann. **237,** 327). Eine neue Bildungsweise des Acridins aus Salicylaldehyd und Anilin durch Condensation mittelst Chlorzinks beschreibt R. Möhlau (Ber. **19,** 2451).

Ein Verfahren zur Darstellung von Methoxychinoxalin wurde den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brünning (D. P. 38322) patentirt. Paranisidin wird durch Acetylirung und darauf folgende Nitrirung in eine Nitroacetverbindung verwandelt, durch Verseifen und Reduction entsteht das salzsaure Salz des Orthodiamidoanisols, welches mit dioxyweinsaurem Natrium und Salzsäure erwärmt wird. Es scheidet sich Methoxychinoxalindicarbonsäure ab, die durch trockne Destillation Methoxychinoxalin liefert $CH^3O.C^6H^3\left\langle\begin{matrix}N:CH\\N:CH\end{matrix}\right\rangle$. Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften soll es in der Medicin verwendet werden.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Mononitrodimethylhydrochinon entsteht nach A. Scheidel (D. P. 36014) Orthonitroamidoparamethoxylbenzol, dieses dient zur Darstellung von Methoxylorthophenylendiamin, eine Base, die durch Condensation mit Glyoxal Chinoxalin liefert.

Conin. Es ist A. Ladenburg (Ber. **19,** 439 und **19,** 2578) gelungen, das natürlich vorkommende optisch active Coniin synthetisch darzustellen. Die von Jacorsen und Reimer mit Benzaldehyd auf Chinaldin und die von Miller und Spady mit Chloral auf Chinaldin erhaltenen Condensationsproducte veranlassten Ladenburg eine Condensation von Paraldehyd und dem von O. Lange[1]) erhaltenen α-Picolin zu versuchen. Durch zehnstündiges Erhitzen auf 250—260° erhielt er ein Condensationsproduct, welches sich nach Entfernung des unveränderten Aldehyds und α-Picolins als α-Allylpyridin

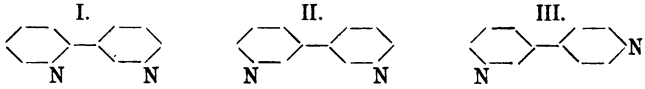
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 397.

erwies. Letztere Base wurde durch fractionirte Destillation rein erhalten und sowohl durch ihren Siedepunkt 189—190°, als auch durch ihr Oxydationsproduct mit der α-Picolinsäure identificirt. Durch Reduction des α-Allylpyridins mit Natrium in alkoholischer Lösung wurde ein α-Propylpiperidin erhalten, dessen Siedepunkt 166—167° und der Schmelzpunkt des Chlorhydrates 203 bis 205°, die Identität mit Coniin erwies. Auch wurde aus α-Propylpiperidin Conyrin dargestellt, welches mit dem von Hofmann (Ber. **17,** 825) aus Coniin erhaltenen identisch war. Bei vollständiger Analogie beider Basen zeigte sich jedoch α-Propylpiperidin inactiv, während Coniin rechtsdrehend ist. Diese active Modification des α-Propylpiperidins erhielt nun Ladenburg durch Verwandeln desselben in Bitartrat und Zufügen eines Krystalls von rechtsweinsaurem Coniin, er erhielt so Krystalle derselben Modification, deren freie Base sich als optisch rechtsdrehend $\alpha_D = 12°87$ somit identisch mit Coniin $\alpha_D = 13°79$ sich erwies.

Ein links drehendes Coniin erhielt Ladenburg durch Umwandlung der in der Mutterlauge befindlichen Basen in Jodcadmiumsalze. Von diesen ist das links drehende Coniin-Jodcadmiumsalz schwer löslich und konnte somit abgeschieden werden.

Nicotin. Piperidin. Das dem Nicotin zu Grunde liegende Dipyridy sucht A. Liebrecht (Ber. **19,** 2590) dadurch zu erlangen, dass er zunächst Nicotin reducirt; es entsteht ein Dipiperidyl $\begin{cases} C^5H^9NH \\ C^5H^9NH \end{cases}$, welches er durch eine Diacetverbindung als secundäres Diamin charakterisirt; ferner stellt er eine Dimethyl- und Trimethylverbindung dieses Dipiperidyls dar. Dieses Dipiperidyl vergleicht er mit den von Skraup und Vortmann (Monatsh. f. Chem. **3** und **4**) dargestellten, (Formel I und II); da dasselbe nicht identisch mit einem derselben ist, so schreibt er dem Dipyridyl, von dem sich Nicotin ableitet, die Formel III zu

I. II. III.



Bis jetzt ist es dem Verfasser nicht gelungen, aus dem Nicotin durch Wasserstoffentziehung direct zum entsprechenden Dipyridyl zu gelangen. E. Lellmann (Ber. **20,** 680) hat durch Einwirkung von Brom und Jodbenzol auf Piperidin den Phenylrest direct in dasselbe eingeführt, jedoch ist die Ausbeute gering; leichter reagiren aromatische Nitrohalogenderivate, so erhielt er aus Dinitrochlorbenzol mit Piperidin ein Dinitrophenylpiperidin, aus Nitrodichlorbenzol ein Chlornitrophenylpiperidin und aus 1 Mol. p-Chlornitrobenzol mit 2 Mol. Piperidin p-Nitrophenylpiperidin, daraus durch Reduction Amidophenylpiperidin.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Opiumbasen. Wie W. C. Howard und W. Roser (Ber. **19,** 1596) zeigen, addirt das durch Einwirkung von Salzsäure auf Thebain erhaltene

Morphothebain 1 Mol. Jodmethyl und spaltet durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Trimethylamin ab. Diese leichte Zersetzlichkeit der Alkyljodidverbindung veranlasst sie, das Thebain als kein Pyridinderivat anzusehen.

Einem durch Oxydation von Morphin mittelst Kaliumferricyanid entstandenen Producte legt K. Polstorff (Ber. **19**, 1760) die Formel $C^{17}H^{18}NO^3$ und den Namen Oxydimorphin bei. Hesse (Ann. **285**, 229 u. **234**, 235) bestätigt die Formel, zieht aber den Namen Pseudomorphin vor. Als Reagens auf dasselbe giebt letzterer eine Farbreaction an. Aus Papaverin erhält G. Goldschmidt (Monatsh. f. Chem. **7**, 485) durch Reduction ein Tetrahydropapaverin $C^{20}H^{25}NO^4$ und stellt einige Salze dieser Base dar.

Eine Trennung der salzsauren Opiumbasen versucht P. C. Plugge (Arch. Pharm. 1886, 24) mittelst Natriumacetats. Während die starken Basen, Morphin, Thebaïn und Codeïn in Lösung bleiben, scheiden sich die schwächeren als solche ab, zu den letzteren gehören Papaverin, Narcotin und Narceïn.

Albert Knoll (D. P. 38729) berichtet über die Darstellung von Morphincarbonsäureäther durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther in geringem Ueberschuss auf eine alkoholische Lösung von Morphiumalkali, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Benzol.

C. Lenken (Chem. Z. **10**, 553) und P. H. Paul (Pharm. Journ. **3**, 877) weisen nach, dass das im Handel befindliche Hopeïn, angeblich ein Alkaloid des wilden Hopfens, neben Morphium noch Cocaïn enthält, dasselbe folglich als Kunstgemisch anzusehen ist.

Ein Verfahren zur Prüfung des Opiums empfiehlt E. Dietrich (Pharm. Centralh. 1886, S. 529). Ueber das Verhalten von Morphium gegen Kaliumchromat berichtet F. Dietzler (Arch. Pharm. **224**, 701).

Chinaalkaloide. Nachdem von E. de Vry (Chem. and. Drugg. Mai 1886) darauf aufmerksam gemacht wurde, dass alles im Handel befindliche Chininsulfat 5—10 Proc. Cinchonidin enthalte, wurden von verschiedener Seite Prüfungsmethoden angegeben. Zunächst schlägt de Vry (loc. cit.) vor, nur aus Chininbisulfat bereitetes Chinin zu verwenden, da dieses frei von Cinchonidin sei. Weller (Pharm. Z. No. 44) schreibt die lockere Form der Chininsulfatkrystalle einem Gehalt an Cinchonidin zu, es gelang jedoch C. Schäfer (Arch. der Pharm. 844) ein reines Chininsulfat in lockeren Krystallen zu erhalten. Die von de Vry angewandte und von Jungfleisch in einem Berichte an die Pariser Akademie als beste Prüfungsmethode anerkannte optische Untersuchung ist nach O. Hesse (Pharm. Journ. **3**, 1025) ungenau, da er das Sulfat des Hydrochinins, $C^{20}H^{28}N^2O^2$, im Chininsulfat constatirt, dessen optisches Drehungsvermögen zwischen dem des Chinins und des Cinchonidins liegt. Deshalb schlägt de Vry (Arch. der Pharm. **224**, 762) vor, das Chininsalz in Bisulfat zu verwandeln und nach dem Auskrystallisiren dieses in Wasser schwer löslichen Salzes, die mit Alkali versetzte Mutterlauge mit Aether auszuschütteln; nach dem Verdunsten des letzteren bleibt Cinchonidin zurück. Eine Bestimmung des Chinins als Chininchromat wurde

von O. Schlickum (Pharm. Zeit. 1887, 23) angegeben. Hesse (Pharm. Zeit. 1887, 258) bestimmt die Nebenalkaloide durch Auflösen in warmem Wasser (Chinin bleibt bei dieser Behandlung ungelöst), Versetzen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether. L. Schäfer (Pharm. Zeit. 1887 No. 24 u. No. 46) empfiehlt zur Prüfung des Chininsulfats eine Fällung desselben mit neutralem Kaliumoxalat und giebt eine genaue Vorschrift, um den Mehrgehalt von 1 Proc. an Cinchonidin zu erkennen.

F. Mylius (Ber. **19,** 1773) stellte mehrere Alkoholate des Cinchonins dar, die aus je gleichen Molecülen bestehen.

Strychnosbasen. Aus dem durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin erhaltenen Kakothelin erhielt A. Hanssen (Ber. **20,** 451) durch Oxydation dasselbe Product $C^{16}H^{18}N^2O^4$, welches durch directe Oxydation des Brucins entsteht. Ein durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus Kakothelin erhaltenes Amidoproduct $C^{21}H^{25}N^3O^5$ veranlasste ihn, dem Kakothelin die Formel $C^{21}H^{22}N^4O^9$ zu geben, während Strecker $C^{20}H^{22}N^4O^9$ dafür aufstellte. Eine Säure $C^{19}H^{24}N^2O^7$ stellte Hanssen durch Einwirkung von Brom auf Kakothelin dar, dieselbe nimmt bei der Behandlung mit Natriummethylat, Jodmethyl und Chlorsilber zwei Methylgruppen auf. Ausser Chinolin glaubt er, dass im Brucin ein Dioxymethylphenylpyridinkern sei.

C. Stoehr (Ber. **20,** 810 u. 1108) untersucht die Producte der trocknen Destillation von salzsaurem Strychnin mit Aetzkalk und constatirt Acetylen, Aethylen, Ammoniak und ein Basengemisch, aus dem er Scatol, ein Picolin und eine secundäre hydrirte Pyridinbase isolirt. Als charakteristische Reaction für Scatol empfiehlt er das von E. Fischer (Annal. **236,** 216) angegebene Verhalten gegen salpetrige Säure; während sich Indol mit derselben rot färbt, scheidet Scatol ein Nitrosamin in gelblichen Flocken ab. Ein substituirtes Trichlorstrychnin erhielt Stoehr durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf salzsaures Strychnin. Dieses Product unterscheidet sich von dem von Richet und Bouchardat erhaltenen Trichlorstrychnin durch die Bildung beständiger Salze und die für Strychnin charakteristische Färbung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Eine quantitative Trennung von Strychnin und Brucin ermöglicht eine Methode von Beckurts und Holst (Pharm. Centralh. 1887, 117). In einer 0·5—1 proc. Lösung beider Alkaloide wird durch Ferrocyankalium nur Strychnin als saures Ferrocyanstrychnin $C^{21}H^{22}N^2O^2H^4FeCy^6$ abgeschieden. 244 Gewichtsteile Ferrocyankalium entsprechen 334 Gewichtsteilen Strychnin. Es kann also der Strychningehalt titrimetrisch bestimmt werden und die Differenz der Gesamtalkaloide ergiebt die Menge des vorhandenen Brucins.

Belladonnabasen. In Belladonnaextract und Hyoscyamusextract findet A. Kunz (Arch. Pharm. **23,** 721) neben den Belladonna- und Hyoscyamusalkaloiden Cholin, in ersterem zu 1 Proc., in letzterem 3 Proc. Mit Rücksicht auf diese Thatsache giebt er eine Methode zur Bestimmung der Alkaloide an. Die Fluorescenz alkalischer Belladonna-Auszüge schreibt er einem Gehalt an Chrysatropasäure zu. Eine bisher nur für Atropin charakteristisch

gehaltene Reaction „die Vitali'sche Atropin-Reaction", zeigt auch Veratrin nach E. Beckmann (Arch. Pharm. **224**, 481); gleichzeitig giebt er als Erkennungsmittel von Atropin neben Veratrin Reactionen an.

Ueber die Constitution des Tropins berichtet A. Ladenburg (Ber. **20**, 1647). Nach früheren Versuchen konnte Ladenburg das Tropin als tetrahydrirtes Pyridin auffassen, in dem ein an C gebundenes H-atom durch C^2H^4OH und ein an N gebundenes durch CH^3 ersetzt ist, nunmehr hat Verfasser die Stellung der ersteren Gruppe ermittelt. Es gelang ihm dies durch Abspaltung der Methylgruppe. Dieselbe erfolgte nicht direct, wol aber aus dem durch Reduction des Tropinjodürs erhaltenen Hydrotropidin; die neue Base nannte Verfasser Norhydrotropidin $C^7H^{13}N$, welches durch Destillation mit Zinkstaub in α-Aethylpyridin übergeht, somit ist das Tropin als ein α-Oxaethylentetrahydro-ν-Methylpyridin aufzufassen.

Cocain. C. E. Merck (Ber. **19**, 3002) zeigt, dass durch Erhitzen von Ecgonin mit Aetzbarytlösung Methylamin abgespaltet wird, somit eine Methylgruppe im Ecgonin an Stickstoff gebunden ist. Beim Erhitzen von Ecgonin mit Phosphorpentachlorid und Chloroform erhielt er eine neue Base, $C^9H^{13}NO^2$, die A. Einhorn (Ber. **20**, 1221) leichter durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid erhält. Letzterer bezeichnet sie mit Anhydroecgonin, da sie 1 Mol. Wasser weniger enthält als Ecgonin. Er beschreibt mehrere Salze dieser Base und weist einen Acrylrest nach, er bezeichnet somit diese Base als am Stickstoff methylirte Tetrahydropyridylacrylsäure, Ecgonin als die β-Oxypropionsäure und Cocain als den β-Benzoylmethylester letzterer Säure.

Anhydroecgonin	$C^5H^4N(CH^3)H^3 \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$
Ecgonin	$C^5H^4N(CH^3) \cdot H^3 \cdot CHOH \cdot CH^2 \cdot COOH$
Cocain	$C^5H^4N(CH^3) \cdot H^3 \cdot COH(OCC^6H^5)CH^2 \cdot COOCH^3$

Die Stellung der Seitenkette zum Stickstoff des Pyridinkerns ist jedoch noch nicht ermittelt.

Ueber das optische Drehungsvermögen reinen salzsauren Cocains berichtet O. Antrick (Ber. **20**, 310), welcher dasselbe in 10 proc. Lösung zu αD-13·28° angiebt. Er giebt eine Methode, das im Handel befindliche Salz schnell auf Reinheit zu prüfen.

Hydrastin. Diese in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* von Perrins (Pharm. Journ. Trans. **8**, 546) aufgefundene Base wurde von M. Freund und W. Will (Ber. **19**, 2797 und **20**, 88) einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Sie geben der Base die Formel $C^{21}H^{21}NO^6$, gegenüber der von Mahla aufgestellten $C^{22}H^{23}NO^6$. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure gelang es ihnen, dieselbe in Opiansäure und eine neue Base, Hydrastinin, zu spalten, nach der Gleichung

$$C^{21}H^{21}NO^6 + O = C^{10}H^{10}O^5 + C^{11}H^{11}NO^2$$

Hydrastin Opiansäure Hydrastinin

Somit zeigt Hydrastin eine Aehnlichkeit mit Narcotin, welches, ebenso behandelt, in Opiansäure und Cotarnin zerfällt. Hydrastinin Schp. 116—117°

ist eine mit 1 Mol. H^2O krystallisirende Base, welche mit Säuren leicht lösliche Salze bildet; als charakteristisch ist das schwer lösliche doppeltchromsaure Salz zu erwähnen. Durch nascirenden Wasserstoff wird 1 Mol. aufgenommen. Diese als Hydrohydrastinin bezeichnete Base $C^{11}H^{13}NO^2$ vom Schp. 66° bildet mit Halogenwasserstoffsäure schwer lösliche Salze. Wird die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Hydrastin so lange fortgesetzt, bis durch Kaliumhydrat nur mehr eine Färbung eintritt, so scheidet sich auf Zusatz von Alkohol-Aether eine Säure in Krystallen ab. Die procentische Zusammensetzung $C^8H^7NO^4$ entspricht der der Apophyllensäure, letztere schmilzt jedoch 10° höher als erstere, Hydrastinsäure benannte. Eykmann (Rec. trav. chim. **5**, 290) bestätigt die Zusammensetzung $C^{21}H^{21}NO^6$ für Hydrastin. A. B. Lyons (Pharm. Journ. **3**, 880) giebt einige Farbreactionen für Hydrastin an.

Sonstige Alkaloide. K. Polstorff (Ber. **19**, 1682) berichtet über Conessin und Salze.

O. Hesse (Ber. **19**, 3190) berichtet über die Reindarstellung des neben anderen Alkaloiden in der Wurzel von *Berberis vulgaris* vorkommenden Oxyacanthins und bestimmt seine Formel $C^{18}H^{19}NO^3$ und die seiner Salze, ferner scheidet er noch eine Base, Berbamin ab, die noch nicht krystallisirt erhalten wurde.

Ueber Berberisalkaloide (Arch. Pharm. 1887, **147**) berichtet E. Schmidt, er untersucht die Verbindungen, die Berberin $C^{20}H^{17}NO^4$ mit Chloroform und mit Wasserstoffpolysulfid eingeht, ermittelt für Hydroberberin die Formel $C^{20}H^{21}NO^4$ und beweist die Identität der durch Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat entstehenden Säure mit Narcotin-Hemipinsäure.

Ein krystallisirtes Aconitin gewinnt C. F. Bender (Pharm. Centralh. **26**, 433) aus der bromwasserstoffsauren Base durch Umkrystallisiren dieses Salzes, Abscheiden der Base mittelst Magnesiumoxydes und Verdunsten der ätherischen Lösung derselben.

R. Boehm untersucht verschiedene Curare-Sorten und findet neben Curarin eine Base, die er Curin nennt. Letztere wird aus dem Rückstand der Curarindarstellung mittelst verdünnter Schwefelsäure ausgezogen; durch Metaphosphorsäure wird diese Base ausgefällt; sie ist unwirksam, wird jedoch durch Behandeln mit Jodmethyl in eine giftige Base übergeführt. Als lethale Dosis für Curare giebt der Verfasser für 1 kg Kaninchen 0·00035 g an.

Ueber Pilocarpin stellten E. Hardy und G. Calmels (C. r. **102**, 1116, 1251 und 1562) ausführliche Untersuchungen an. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt es in Jaborin, Pilocarpidin und Jaborandisäure, ersteres geht beim Kochen mit Kalilauge in Pilocarpidin über, während letztere neben Pilocarpidin noch β-Pyridin- α-Milchsäure liefert. Die Verf. geben Trennungsmethoden der einzelnen Zersetzungsproducte an und stellen eine Constitutionsformel auf, die jedoch noch der Bestätigung bedarf.

Durch Erhitzen der Baryumverbindung des Pilocarpins gelangten sie zu einer, Jabonin benannten, Base.

Ueber Lupinotoxin berichtet G. Baumert (Arch. Pharm. **224**, 49).

A. Ladenburg und F. Petersen (Ber. **20**, 1661) constatiren nochmals die Identität von Duboisin mit unreinem Hyoscyamin, trotzdem die physiolgische Wirkung des ersteren von Harnack als eine viel stärkere angegeben wird.

Dem in der Gelseminwurzel enthaltenen Alkaloide Gelsemin spricht A. Thompson (Pharm. Journ. 1887, 805) die Formel $C^{54}H^{69}N^4O^{12}$ zu und untersucht einige Salze desselben.

Ptomaine. Cadaverin wurde von A. Ladenburg (Ber. **19**, 2585) mit Pentamethylendiamin identificirt durch Umwandlung in Piperidin. Im Anschlusse an eine Untersuchung von O. Bocklisch (Ber. **20**, 1441) über Cadaverin und dessen Salze prüfte er die Trennung des Ptomaïne von Alkaloiden und stellte fest, dass die von Tampa (Dissert. Erlangen) aufgestellte Behauptung, dass in einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung nur Ptomaïne in Lösung bleiben, nicht zulässig sei, welches er an reinem Cadaverin nachweist.

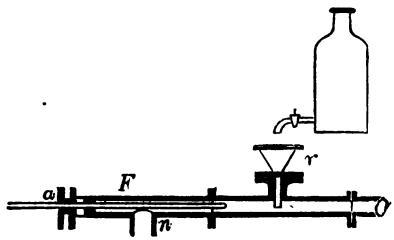
L. Brieger (Ber. **19**, 3119). Ueber ein Tetanus erzeugendes Ptomaïn (Tetanin). W. Will.

XL. Farbstoffe.

A. Unorganische Farbstoffe und Anstriche.

Edw. V. Gardner in London stellt ein zur Bleiweissfabrikation geeignetes Säuregemisch in folgender Weise her: Zum Mengen von Kohlensäure, Luft, Wasserdampf und einem Säuregemisch (Essigsäure und Salpetersäure) dient ein injectorartiger Apparat, bei welchem ein Dampfrohr *a* von einem zweiten Rohr *F* umgeben wird, welches einerseits mit dem Zuflussrohr *n* für Luft und Kohlensäure communicirt, und in welches die Säure bei *r* einströmt, so dass dieselbe durch den Wasserdampfstral verdampft und innig mit der angesaugten Kohlensäure und Luft gemischt wird. (D. P. 36319.)

Fig. 219.



W. Kubel in Holzminden hat gefunden, dass Magnesiumacetat Bleioxyd, z. B. fein gepulverte Bleiglätte, rasch in Bleioxydhydrat umwandelt, welches zum grössten Teil gelöst wird, so dass eine stark alkalisch reagirende Lösung entsteht. Das Magnesiumacetat wirkt also wie Bleiacetat.

Beim Einleiten von Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction wird alles Blei als Bleiweiss gefällt, das nicht krystallinisch, leicht zerreiblich und gut deckend ist. Man wendet zweckmässig eine aus verdünnter Fssigsäure und Magnesiumcarbonat bereitete Lösung an, welche 20 bis 10 Proc. des krystallisirbaren Salzes $Mg(C^2H^3O^2)^2 + 4\,H^2O$ enthält und ein specifisches Gewicht von 1·0762 bis 1·0377 hat. Folgende specifischen Gewichte der Lösungen wurden festgestellt.

Proc. $Mg(C^2H^3O^2)^2$	Vol. Gew.	Proc. $Mg(C^2H^3O^2)^2$	Vol. Gew.
5	1·0188	20	1·0762
10	1·0377	30	1·1145
15	1·0566	50	1·2015

Auf 1 Tl. des festen Acetats nimmt man 1 bis 1½ Tle. Bleioxyd und erwärmt die Mischung, bis die Farbe derselben weiss geworden ist. In die klare oder nur wenig trübe Lösung leitet man Kohlensäure ein. Das sich gut absetzende Bleiweiss wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Die Lösung wird, wenn nötig, passend concentrirt und dann von neuem benutzt. Das Verfahren gleicht dem französischen, ist aber wegen der Benutzung der sehr billig herzustellenden Lösung des Magnesiumacetats, die immer wieder zu gebrauchen ist, vorzuziehen. Dazu kommt die sehr rasche hydratisirende und stark lösende Wirkung dieses Salzes auf das Bleioxyd und als sicheres Zeichen der völligen Umwandlung des gelösten Hydrats in Bleiweiss das Verschwinden der alkalischen Reaction und gleichzeitig das fast vollständige Freiwerden der Flüssigkeit vom gelösten Blei. (P. 36764.)

R. W. Atkinson beschreibt die Bleiweissfabrikation, wie sie in Kioto in Japan ausgeübt wird. Das aus Marseille importirte Blei wird in dünne Bleche mit rauher Oberfläche umgewandelt und der Einwirkung von Essigdampf ausgesetzt. (J. soc. chem. ind. 1885, 312.)

Auf den Werken der Bristol Sublimed Lead Company zu Avonmouth wird das Verfahren von Lewis und Bartlett zu Juplin, Ver. St., zur Darstellung des blendend weissen „sublimirten Bleiweiss“ ausgeführt. Ein Gemisch von zerkleinertem Bleiglanz und Kohlenklein wird verschmolzen. Der Bleirauch wird mit Hülfe eines kräftigen Ventilators durch Säcke gepresst, wobei der Flugstaub zurückbleibt. Der hindurch gegangene Bleirauch wird zum Teil als solcher zur Herstellung einer grauen Anstrichfarbe verwandt, zum Teil mittelst glühender Kohlen zur Verbrennung gebracht, wodurch eine zerreibliche Masse entsteht. Ein Gemisch der letzteren mit der Bleischlacke aus dem Ofen wird von neuem erhitzt, wobei noch etwas Blei entsteht, die gebildete Schlacke abfliesst und der reichlich entstehende Bleirauch mittelst Ventilators in Absatztürmen aufgefangen wird. Dies ausserordentlich feine Pulver bildet das sublimirte Bleiweiss des Handels. (Times v. 18. Juni 1886; Chem. Z. Rep. 1886, 161.)

Gust. Wendt in Berlin stellt eine grüne Farbe her, indem eine Lösung von 15 Tln. Oxalsäure mit 1 Tl. gelbem Blutlaugensalz versetzt, erhitzt und in eine heisse, kalt gesättigte Lösung von 15 Tln. Eisensulfat

gegossen wird. Es ist endlich eine grüne Fällung. Der Farbenton ist verschieden, von blaugrün bis gelbgrün, je nachdem die Mischung von Oxalsäure und Blutlaugensalz länger oder kürzer erwärmt war. (D. P. 38792.)

Rob. Hinsberg in Oettingen stellt Zinkcarbonat, welches als weisse Farbe dienen soll, her, indem er eine Lösung von Zinksulfat oder Chlorzink nicht mit Natriumcarbonat fällt, sondern bei 80° mit der entsprechenden Menge Ammoniak versetzt und Kohlensäure hindurchleitet. Der gallertartige Niederschlag wird mit Wasser gekocht und getrocknet. Dies Verfahren wird wesentlich deshalb eingeschlagen, um ein wertvolleres Nebenproduct als Natriumchlorid bez. -sulfat zu erhalten. (D. P. 38793.)

Um Zinksulfid darzustellen, verfährt J. B. Spence in London so, dass in die concentrirte Lösung eines Aetzalkalis, welche sich in einem eisernen Gefässe befindet, Zinkplatten gehängt werden, welche in metallischen Contact mit dem Eisen des Gefässes gebracht werden. Die Lösung wird mit Schwefelalkali gefällt, und die vom gefällten Schwefelzink decantirte Lösung wird wieder wie vorhin gebraucht. (Engl. P. 13462 (1885). Nach dem Engl. P. 14128 (1885) wird Zink in Aetzalkali gelöst und der Lösung wird Schwefelbarium zugesetzt. Dann wird Schwefelsäure oder Kohlensäure eingeführt. Man erhält einen Niederschlag von Schwefelzink und Bariumsulfat oder -carbonat, welcher nach dem Trocknen zur Verwendung fertig ist.

Um Eisenoxyd (Kolkothar) herzustellen, löst Thom. Bayley in Birmingham nach dem Engl. P. 4228, 1885, metallisches Eisen oder Schwefeleisen in Salzsäure, wobei der entwickelte Wasserstoff bezw. Schwefelwasserstoff nützlich verwandt wird. Aus der Eisenchloridlösung wird mittelst Kalkmilch allein oder gemischt mit gelber Lauge aus Sodarückstand Eisenhydroxyd bez. Eisensulfid gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, filtrirt und dem Röstprocess unterworfen, wobei gut gefärbtes Eisenoxyd hinterbleibt und die schweflige Säure in die Bleikammer geleitet wird. Eisenoxyd-Erze werden erst reducirt, dann wird das Metall gelöst, die Lösung filtrirt und wie oben behandelt.

L. J. B. Bouillet in London hat Neuerungen in der Fabrikation von Ultramarin und den dabei gebrauchten Oefen angegeben (Engl. P. 9176 vom 14. Juli 1886.) Die Ultramarin erzeugenden Rohstoffe werden in ziegelartige Massen von gleichmässigen Dimensionen geformt und in Hüllen von stark mit Mineralstoffen beschwertem Papier und mit diesen in Muffeln gebracht. Diese kommen in einen Ofen, unter dessen Sohlen die Feuerzüge quer zu den Muffeln hin- und hergehen. Die Muffeln haben hohle Seitenwände, innerhalb welcher die Hitze circulirt, und gewölbte Oberteile. Die das Ofengewölbe bildenden feuerfesten Ziegel ruhen auf Eisenstäben, so dass sie leicht entfernt werden können, um Zugang zu den Muffeln zu gewähren.

T. C. Huntington und Marco Chiapponi in Rom stellen eine Farbe aus Antimonerzen oder -Verbindungen her (Engl. P. 12723, 1885). Die fein zerteilte Antimonverbindung wird mit einer wässerigen Lösung von Schwefelbarium, wenn nötig unter Erwärmen, behandelt. Die Lösung

kommt in einen anderen Behälter, wo dieselbe der Einwirkung eines Stromes von Luft und Kohlensäure ausgesetzt wird. Zunächst wird Bariumcarbonat gefällt, sodann alles Antimon in Form von Thiosulfat. Beide Niederschläge werden möglichst getrennt von einander gewonnen.

Gebrüder Bessel in Dresden beseitigen die erdigen Beimengungen des Graphits nach dem D. P. 39369 folgendermaassen: Der Graphit wird mit organischen, in Wasser unlöslichen Stoffen, insbesondere Kohlenwasserstoffen in fester oder flüssiger Form, Fuselölen und dgl. innig gemischt und mit warmem Wasser von 30—40° C. angerührt. Man erzeugt dann in der Masse einen Gasstrom; die Gasbläschen heben die Graphitteile an die Oberfläche der Flüssigkeit, während die Gangart am Boden bleibt. Der Gasstrom wird durch Zusatz eines Carbonats, z. B. Kreide, oder von Metallen, die Wasserstoff entwickeln können, und von Säure hervorgebracht.

G. Altheimer in München. Herstellung wetterfester Maueranstrich-Farben. (D. P. 36966.) Zur Herstellung der mit Farben zu mischenden pulverförmigen Bindemasse soll statt gewöhnlichen Wasserglases ein basisches, d. h. ein mit Kalium- oder Natriumcarbonat versetztes angewendet werden. Feldspath und gefälltes Kieselsäurehydrat, welche Stoffe der Erfinder früher benutzt hatte, werden fortgelassen und dafür gelöschter der Einwirkung der Luftkohlensäure ausgesetzter Kalk und Calciumphosphat eingeführt. Als Zusammsnsetzung wird angegeben: 30 Tle. basisches Kali- oder Natronwasserglas, 15 bis 20 Tle. Fluorcalcium, 10 Tle. Kryolith, 15 bis 20 Tle. Marmor oder Magnesiumsilicat, 20 bis 15 Tle. basisch kohlensaurer Kalk, 10 Tle. Calciumphosphat. Das Gemisch dieser Masse mit Farbstoffen wird zum Gebrauch mit Kalkmilch angerührt und der Anstrich wird mit basischem Wasserglas gehärtet.

Eine von Cornelly in Köln angegebene Anstrich- und Polirmasse besteht nach dem D. P. 38221 aus Steinkohlenteer (1000 Tle.), Käsekitt aus Kalk (125 Tle.) und weichem Käse (12½ Tle.), Cement (20 Tle.) und dem beim Trocknen zusammenbackenden Rückstand von der Darstellung der schwefligen Säure aus Schwefelsäure und Holzkohle (20 Tle.)

Wüst in München hat sein Verfahren zur Herstellung wetterbeständiger Gemälde und Anstriche weiter ausgearbeitet. Zur Präparirung von Papier und Leinewand werden die Stoffe, nachdem sie mit einer Lösung von Magnesiumsulfat, Aetzbaryt, Wasserglaslösung und Kieselfluorwasserstoffsäure getränkt sind, mit einem Malgrund von phosphorsaurem Calcium oder Kieselerde, fein zerteilter Pflanzenfaser, Pflanzengummi und Kaliwasserglas überzogen. Die Mischung für den Malgrund kann auch dem Papierstoff in der Bütte beigegeben werden. Nachdem die Malerei ausgeführt ist, kommt zur Fixirung die Mischung einer Lösung von kieselsaurem Kalium mit einer Lösung von Kieselerde in Ammoniak oder letztere Lösung allein zur Anwendung. Die Farben werden in einer Mischung von in Alkalien löslicher Kieselerde, kohlensaurem Kalk, Fluoriden, kieselsaurer Magnesia, Thonerde und kieselsaurem Kalk versetzt. Diese Zusätze werden teilweise mit Kali

aufgeschlossen. Will man die Farben als Anstrichfarben verwenden, so mischt man sie noch mit dem angegebenen Fixirmittel oder mit gepulvertem kieselsaurem Kalium und Aetzkalk. (D. P. 38415.)

B. Pflanzenfarbstoffe.

Ernst Zirkler in Heilbronn a. N. trennt das Catechin von der Gerbsäure des Catechu's. Durch Auslaugen von 1 Tl. Catechu mit 3 bis 4 Tln. kalten Wassers wird eine Gerbstofflösung erhalten, die sich im Vacuum zu einer syrupösen Masse eindampfen lässt. Bei Zusatz von einigen Procenten Salpetersäure wird die Farbe der Gerbsäure heller. Dieselbe lässt sich als Gerbmittel verwenden. Der in Wasser unlösliche Teil des Catechus bildet den Farbstoff. Er lässt sich für die Zwecke benutzen, für die Catechu in der Färberei bisher angewendet wurde, und wird zweckmässig in warmem Wasser gelöst mit etwas Alaunmehl, Kochsalz und Soda bezw. weinsaurem Alkali versetzt und zur Trockne gebracht (D. P. 36472).

Eine von Blarez und Denigès angegebene Reaction zur Unterscheidung von Teer- und Pflanzenfarbstoffen beruht darauf, dass Pflanzenfarbstoffe mit Mangansuperoxyd und Weinsäure, oder Quecksilberoxyd und Essigsäure, oder mit letzteren Stoffen und Zinnchlorid unlösliche Verbindungen geben, während Teerfarbstoffe nicht vollkommen dadurch gefällt werden. Man kann durch diese Mittel auch die Färbung von Wein mit Teerfarbstoffen nachweisen (Bull. soc. ch. **46**, 148).

Wie Ch. Rawson mitteilt, beruht ein neues Verfahren der Indigogewinnung darauf, dass das bei der Gärung entstehende Ammoniak nicht hinreicht, um alles Indican in Indigweisslösung überzuführen, daher ein Zusatz von Alkali erforderlich ist, und dass die Oxydation energischer vollzogen wird. Nach dem Kaltwasser-Verfahren lässt man die Pflanzen längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung, dann zieht man die Flüssigkeit ab, erhitzt sie rasch mit Dampf auf 35° und setzt auf je 28 cbm Pflanzen 113 kg Ammoniak und dann 2 kg Salpeter zu. Die Oxydation wird zweckmässig durch Anwendung ozonisirter Luft gefördert. Nach dem „Heisswasser-Verfahren" trägt man die Indigopflanze in siedendes Wasser ein, das sich in kleinen Gefässen befindet und zieht die heisse Flüssigkeit ab, sobald sie gelbgrün zu werden beginnt. Man verfährt dann so wie vorhin (Journ. soc. of Dyers and Colorists 1886, 140; Chem. Ind. 1887, 110).

Nach J. Schmid ist der gelbe Farbstoff des Fisetholzes, *Rhus cotinus*, in Form seines Glycosides an Sumachgerbsäure gebunden. Der wässrige Auszug des Fisetholzes wurde durch Zusatz von Essigsäure und Bleizucker gereinigt; nach Entfernung des Bleis mittelst Schwefelwasserstoffs wurde die Lösung eingedampft, mittelst Kochsalz die Gerbsäure ausgefällt und das Filtrat mit Essigäther ausgeschüttelt. Die Glycosidgerbsäure, Fustintannid genannt, bleibt beim Verdunsten in weissen Nadeln zurück. Beim Erwärmen derselben mit Essigsäure an der Luft spaltet sich das Glycosid des Fisetins, das Fustin, ab. Beim Erwärmen mit Schwefel-

säure zerfällt die Verbindung in Fisetin und Zucker. Letzterer ist wahrscheinlich wie beim Quercitrin Isodulcit. Grössere Mengen von Fisetin, welches die Zusammensetzung $C^{23}H^{10}O^3(OH)^6$ besitzt, hat der Verf. aus Cotinin, dem eingedampften mit Sodalösung erhaltenen Auszug von Fisetholz, dargestellt. Dasselbe wurde mit Alkohol angekocht; die Lösung wurde durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat von Verunreinigungen befreit. Die Bleiverbindung des Farbstoffes ist in Essigsäure leicht, die der Verunreinigungen sind darin schwer löslich, so dass eine Trennung ausführbar ist. Nach Entbleiung des alkoholischen Filtrates wurde dasselbe mit Wasser versetzt, worauf der Farbstoff sich allmälig in gelben Flocken ausschied. Das Fisetin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht, in Aether, Benzol, Chloroform schwer löslich. Die Krystalle verlieren Wasser bei 110° und beginnen bei 270° sich zu zersetzen. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat orangerote, mit Zinnchlorür orange, mit Kupferacetat braune Fällung, in Essigsäure löslich. Eisenchlorid färbt schwarzgrün; Ammoniak fällt einen schwarzen Niederschlag, der sich im Ueberschuss mit roter Farbe löst (Ber. 1886, 1734).

B. Künstliche organische Farbstoffe.

I. Rohstoffe und Zwischenproducte.

Die leichten Oele des Steinkohlenteers werden bekanntlich zur Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Hierbei scheidet sich in der Ruhe die Säure als untere schwarzbraune, dickliche Flüssigkeit ab. Diese sogen. Abfallsäure hat bis jetzt keine Verwendung gefunden, ist vielmehr ein lästiges Neben-Product. In welcher Weise die Wirkung der Schwefelsäure auf die Verunreinigungen der Teeröle erfolgt, ist bisher nicht mit Sicherheit erkannt. Wie die Chemische Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg angiebt, werden bei der Reinigung der leichten Oele durch die Schwefelsäure nicht allein die Basen gebunden, sondern auch terpentinartige Stoffe polymerisirt und verharzt und erst nach längerer Berührung unter Kohleabscheidung oxydirt. Ein Teil, besonders die polymerisirten Verbindungen, bleibt in dem Leichtöl gelöst, und ein anderer Teil geht in die Schwefelsäure über.

Nach dem D. P. 34947 der Hamburger Fabrik wird nun die Abfallsäure zur Vermeidung einer weitergehenden Zersetzung (Oxydation) gleich nach dem Abziehen von den Oelen mit Wasser so weit verdünnt, dass die grössere Menge der in der Säure gelösten teerigen Substanzen sich ausscheidet und die darunter stehende, noch immer sehr unreine, rotbraun gefärbte Schwefelsäure ein specifisches Gewicht von 1·2 bis 1·25 zeigt. Zur besseren Scheidung fügt man dieser Flüssigkeit Teeröle (Anthracenöl, rohe Carbolsäure) hinzu, um dann die aufschwimmenden, flüssiger gewordenen Teersubstanzen von der darunter lagernden Säure zu trennen. Die obere Schicht wird zur Entfernung von zurückgehaltener Säure mit Ammoniakgas oder wässerigem Ammoniak behandelt und von der sich dann noch abscheiden-

den Ammonsulfatlösnng getrennt und kann nach der Filtration zu Zwecken der Imprägnirung, des Anstrichs u. dergl. Verwendung finden.

Die von den teerigen Massen getrennte Säure von 1·2 bis 1·25 kann durch nochmaliges Schütteln mit Teerölen, Carbolsäure u. dergl. völlig farblos erhalten werden. Sie wird zweckmässig zur Herausnahme der in den rohen Leichtölen, bevor sie mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen werden, enthaltenen organischen Basen benutzt, wobei man einen Ueberschuss verwendet. Die noch saure Basenlösung wird mit Ammoniak gesättigt. Die oben schwimmende Schicht enthält dann die Verunreinigungen und die freien Teerbasen, welche letztere durch Destillation gewonnen werden. Die Lösung von schwefelsaurem Ammoniak wird eingedampft.

In den Teerdestillationen wird das zu vorstehendem Verfahren erforderliche Ammoniak aus dem Gaswasser gewonnen, so dass man die zur Reinigung der Leichtöle benutzte Schwefelsäure fast gänzlich in Form von schwefelsaurem Ammoniak wiedergewinnt, während obendrein die Teerbasen und die beim Waschen mit conc. Schwefelsäure gebildeten teerigen Stoffe ohne Anwendung besonderer Reagentien erhalten werden.

Nach dem Zus.-Patent 36372 besitzt die Abfallsäure, welche bei dem Reinigen der leichten Oele des Braunkohlenteers und der Mineralöle mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, ähnliche Eigenschaften, wie die beim Waschen der leichten Steinkohlenteeröle enthaltene Säure und lässt sich in ähnlicher Weise wie oben verarbeiten. Sie wird mit Wasser verdünnt, wodurch sie sich in zwei Schichten trennt. Die untere Schicht ist verdünnte unreine Schwefelsäure, welche man, wenn sie als freie Säure Verwendung finden soll, durch Waschen mit phenolartigen Körpern (Kreosot, Carbolsäure) entfärbt. Will man dagegen die verdünnte Schwefelsäure auf Salze verarbeiten, besonders auf Ammoniumsulfat, so setzt man zuerst Teerbasen (Anilin, Pyridin, Chinolin) oder rohe Leichtöle des Steinkohlenteers, welche diese Basen enthalten, und sodann Ammoniak hinzu. Es gehen dann die Verunreinigungen der Säure an die Teerbasen, so dass man in Auflösung handelsreines Ammoniumsulfat erhält. Die obere Schicht wird mit grösseren Mengen Wasser ausgezogen, wobei Sulfosäuren in Lösung gehen und Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Die letzteren stehen den hochsiedenden Theerölen nahe. Aus den Ammoniaksalzen der Sulfosäuren lassen sich durch trockene Destillation Kohlenwasserstoffe gewinnen.

E. Jacobsen in Berlin hat ein Verfahren zur Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe aus Paraffinen und Mineralölen angegeben (D. P. 38416). Auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} reagirt Schwefel selbst bei Siedetemperatur derselben nicht. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe dagegen nehmen unter H_2S-Entwicklung Schwefel auf und bilden „Thiole“. Diese lassen sich durch Extraction mit Alkohol von den übrigen Stoffen trennen. 100 g eines aus Braunkohlenteer gewonnenen Paraffinöles (sog. „Gasöl“ des Handels) vom spec. Gew. 0·87 werden im Oelbade auf 215° erhitzt. Bei Einhaltung dieser Temperatur werden nach und nach in kleinen Portionen

10 g Schwefelblumen eingetragen. Die hinzugefügte Schwefelmenge richtet sich danach, ob man ein mehr oder minder geschwefeltes Thiol erhalten will. Das Reactionsproduct wird mit Alkohol extrahirt und der Alkohol durch Destillation entfernt, oder das Thiol wird mit Wasser ausgefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gemischt, entstehen unter Abscheidung von schwefliger Säure wasserlösliche Sulfonsäuren. Besser wendet man zum Sulfoniren Chlorsulfonsäure an, wobei die Entstehung von schwefliger Säure gänzlich vermieden wird. Beabsichtigt man von vornherein die Darstellung solcher Sulfonsäuren, so ist eine Isolirung der Thiole nicht notwendig, sondern man behandelt das geschwefelte Product, sofern es flüssig ist, direct mit Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure; ist es dagegen fest, so löst man vorher in Ligroin und schüttelt mit der Säure. Dann giesst man in Wasser ein, setzt zur vollkommenen Abscheidung der Sulfonsäure ein leicht lösliches, indifferentes Salz (schwefelsaures Natron, Kochsalz etc.) zu, trennt hierauf die obenauf schwimmende Sulfonsäure von der darunter befindlichen sauren Flüssigkeit, löst nochmals in möglichst wenig Wasser und salzt wieder aus. Durch Absättigung mit Kali, Natron, Ammoniak u. s. w. werden die entsprechenden thiolsulfonsauren Salze erhalten. Wird eine Lösung der letzteren mit Brom versetzt, so färbt sie sich grünlich. Das Bromsubstitutionsproduct kann durch Aussalzen abgeschieden werden. Es werden nach diesem Verfahren ähnliche Stoffe erhalten, wie die aus dem Seefelder Stinköl erzeugte Ichthyolsulfosäure. Dies Oel enthält etwa 10 Proc. Schwefel in chemischer Verbindung und lässt sich sulfuriren. Die Sulfosäure wird aus der wässrigen Lösung mit Kochsalz niedergeschlagen (R. Schröter in Hamburg D. P. 35216).

Tafel giebt eine neue Darstellungsweise der primären aromatischen Amine an. (Ber. **19**, 1924). Phenylhydrazin liefert mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt Verbindungen, welche durch Reductionsmittel (Natriumamalgam) so gespalten werden, dass neben Anilin das dem Aldehyd oder Keton entsprechende Amin entsteht.

$$C^6H^5 \cdot N^2H = R + 4H = C^6H^5NH^2 + RHNH^2$$

Mery und Ris haben gefunden, dass Ortho- und Paranitrophenol beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 160 bis 170° in die entsprechenden Nitraniline übergehen (Ber. **19**, 1749). Ebenso hat Witt Dinitronaphtol (aus Martiusgelb) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200° in Dinitronaphtylamin übergeführt (Ber. **19**, 2032).

Nach Ris lässt sich das bei der Fabrikation des β-Naphtylamins als unverwendbares Nebenproduct auftretende β-Dinaphtylamin durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° in β-Naphtylamin und β-Naphtol spalten (Ber. **19**, 2016).

Nitrosokörper werden nach Möhlau durch conc. Salzsäure reducirt; Nitrosodimethylanilin geht durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° über in Dichlorparaphenylendiamin, Dimethylparaphenylendiamin und dessen Dichlorproduct (Ber. **19**, 2010).

Die Bestimmung des Paratoluidin's in dem Orthotoluidin des Handels (welches durchschnittlich weniger als 1 Proc. der festen Isomeren enthält) bietet Schwierigkeiten dar. Häussermann empfiehlt in Chem. Ind. 1887, 55 folgende Methode. Eine Lösung von 88 g kryst. Oxalsäure in 750 cbcm Wasser und 43 cbcm Salzsäure von 22° B. wird in einer Porcellanschale auf 70 bis 75° erwärmt. Man lässt 10 g des zu untersuchenden Toluidins einfliessen. Nachdem alles gelöst ist, lässt man abkühlen, bis Oxalat sich auszuscheiden beginnt. Je nach dem Gehalt an Paraverbindung tritt dies zwischen 30 und 35° ein. Man filtrirt rasch durch ein Leinwandfilter, wäscht den Rückstand mit ein paar Tropfen Wasser und presst ab. Die Krystallisation hat ein mattes glanzloses Aussehen. Eine gleiche Ausscheidung aus dem Filtrat wird wiederum filtrirt. Dies geschieht so oft, bis stark glänzende krystallinische Salzmassen von o-Toluidin sich ausscheiden. Die matten Krystallfractionen werden nun mit Sodalösung destillirt. Die mit den Wasserdämpfen übergehende Base wird durch Abkühlen auf ihre Erstarrungsfähigkeit untersucht. Wird die Probe schon durch Umrühren fest, so wägt man sie als p-Toluidin. Erstarrt sie erst nach Berührung mit einem Krystall von reinem p-Toluidin, so bringt man nur die Hälfte in Anrechnung. Wenn die erste Krystallfraction ein unter diesen Umständen flüssig bleibendes Product ergab, so ist das Toluidin technisch parafrei. In der Regel ist es nur nötig, zwei Fractionen von etwa 0·5 g zu sammeln.

Lewy teilt mit, dass das p-Toluidin ein Hydrat bildet und dass die Xylidine und Cumidine, wie das Orthotoluidin nur primäre Phosphate liefern (Ber. **19**, 2728).

Nach A. Wülfing in Elberfeld ist folgendes Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus Gemischen von Para- und Orthotoluidin, besonders aus dem 35 bis 40 Proc. Paratoluidin enthaltenden Rohtoluidin geeignet (D. P. 37932). Wenn Rohtoluidin in Form des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit behandelt wird, so wird zunächst nur das Orthotoluidin in die Amidoazoverbindung übergeführt, während das Paratoluidin erst später in das Diazoamidoderivat verwandelt wird. Bei Anwendung der richtigen Menge Natriumnitrit bleibt also das Paratoluidin intact. Die Temperatur soll genau 40° betragen, bei welcher Temp. das Orthodiazoamidotoluol sich gänzlich in Orthoamidoazotoluol umsetzt. Aus dem Gemisch von Orthoamidoazotoluol, Paratoluidin und salzsaurem Paratoluidin kann man, nachdem die Masse alkalisch gemacht ist, das Paratoluidin durch Dampf abblasen; oder man erwärmt die Masse bis zum Schmelzen, setzt unter Rühren so viel Salzsäure zu, bis eben die carmoisinrote Färbung des salzsauren Amidoazotoluols auftritt, verdünnt mit viel heissem Wasser und trennt die Lösung des salzsauren Paratoluidins von dem geschmolzen zurückbleibenden Amidoazotoluol. Am besten benutzt man zur Trennung den Umstand, dass das schwefelsaure Orthoamidoazotoluol in Wasser fast unlöslich ist. Dies scheidet sich nach Versetzen des bis zum Schmelzen

erhitzten Reactionsproductes mit Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser als prachtvoll scharlachroter Niederschlag ab.

G. Link in Schlebusch bei Köln reinigt Rohnaphtalin mittelst Schmier- oder Kernseife. Das Rohnaphtalin wird in starken hydraulischen Pressen wiederholt ausgepresst, destillirt und dann in einem gusseisernen Rührwerk (Nitrirapparat der Anilinfabriken) längere Zeit mit einer Seifenlösung bei ca. 85° behandelt, wobei sich die Masse grösstenteils löst. Letztere wird in hölzerne Kasten abgelassen, durch Zusatz von kaltem Wasser auf ca. 50° abgekühlt, in Centrifugen ausgeschleudert, ausgewaschen und destillirt, wobei das Naphtalin nahezu chemisch rein erhalten wird (D. P. 35168).

Nach Gürke und Rudolph in Höchst wird zur Darstellung einer Naphtalintrisulfosäure ein Tl. Naphtalin mit 8 Tln. rauchender Schwefelsäure von 24 Proc. Anhydridgehalt auf 180° oder mit 6 Tln. von 40 Proc. SO^3 auf 80° erwärmt. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphtalintrisulfosäure, event. nach Umkrystallisation aus Wasser oder Waschen mit Alkohol von 80°, mit der Hälfte seines Gewichtes Aetznatron und ebensoviel Wasser im geschlossenen Gefässe auf 170 bis 180° entstehen Gemische isomerer Naphtoldisulfosäuren (D. P. 38281).

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst haben eine Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der den Hauptbestandteil des sogen. G-Salzes[1]) bildenden β-Naphtoldisulfosäure angegeben. Man kann dieselbe aus dem G-Salz erhalten, indem man die verunreinigenden Säuren mit Diazoverbindungen ausfällt. Die Säure lässt sich aber auch durch directes Sulfiren von β-Naphtol bei mittlerer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer erhalten. So kann man durch Einrühren von 1 Tl. gepulvertem Naphtol in 5 Tln. auf 0° abgekühlte Schwefelsäure von 66° B. Naphtylschwefelsäure herstellen und aus dieser durch Steigern der Temperatur auf 60° während 36 Stunden die β-Naphtol-γ-Disulfosäure bereiten, die sich aus der Schmelze ausscheidet. Zur Reinigung bedient man sich der fractionirten Krystallisation der Salze. Die Baryt- und Natronsalze der verunreinigenden Säuren sind schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der γ-Säure; beim Kalisalz verhält es sich umgekehrt. Ferner kann man die Trennung durch fractionirte Fällung mit Diazoverbindungen vollziehen. Die neue Säure bildet z. B. mit Diazo-α-Naphtalin in verdünnter alkalischer Lösung nicht sogleich Farbstoffe, so dass sich die begleitenden Säuren durch den Zusatz einer äquivalenten Menge Diazo-α-Naphtalin ausfällen lassen (D. P. 36491).

Ebenso wie aus Naphtolen durch Einwirkung von Ammoniak Naphtylamine entstehen (D. P. 14612)[2]) und in analoger Weise Naphtylaminsulfosäuren (D. P. 22547)[3]), werden bei Anwendung substituirter Ammoniake und Naphtole substituirte Naphtylamine gebildet. Bei der Reaction zwischen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **1**, S. 318. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **3**, S. 364. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 467.

Naphtolsulfosäure und einem substituirten Ammoniak bildet sich nach dem D. P. 38424 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin zunächst die Sulfosäure des substituirten Naphtylamins; diese spaltet aber bald die Sulfogruppe ab und geht in das substituirte Naphtylamin über. So erhält man aus der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure (30 Tle.) und einer Mischung von Anilin (60 Tle.) und salzsaurem Anilin (30 Tle.) durch Erhitzen auf 190 bis 200° ohne Anwendung von Druck zunächst die Phenyl-β-Naphtylaminsulfosäure, die nach längerem (2- bis 6stündigem) Erhitzen in Phenyl-β-Naphtylamin übergeht. Die Schmelze wird mit Natronlauge versetzt und zunächst das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der wässrigen Lösung des Natronsalzes wird die Sulfosäure in grauen krystallinischen Flocken abgeschieden. Die Salze derselben sind schwer löslich. In analoger Weise werden p-Tolyl-β-Naphtylamin und Phenyl-α-Naphtylamin dargestellt.

Witt beschreibt in Chem. Ind. 1887, S. 215 die Nitrirung des Naphtalins im gusseisernen, flachen und mit Rührwerk versehenen Apparate, sowie die Darstellung des α-Naphtylamin's mittelst Eisen und Salzsäure, wie bei der Anilingewinnung. Die geringe Menge der dazu erforderlichen Salzsäure lässt darauf schliessen, dass das Eisenchlorür das eigentliche Reductionsmittel ist, indem folgende Reactionen eintreten:

$$24\,FeCl^2 + 4\,C^{10}H^7NO^2 + 4\,H^2O = 12\,Fe^2Cl^4O + 4\,C^{10}H^7{\cdot}NH^2$$

und $$12\,Fe^2Cl^4O + 9\,Fe = 3\,Fe^3O^4 + 24\,FeCl^2.$$

Das durch Kalk in Freiheit gesetzte Naphtylamin wird durch trockne Destillation gewonnen.

P. Forsling hat die β-Naphtylaminsulfosäure näher untersucht, die aus β-Naphtylamin und Schwefelsäure bei 140° entsteht. Die wässrige Lösung der in weissen Nadeln krystallisirenden Säure fluorescirt. Das K-Salz ist wasserfrei, das Na-Salz enthält 4 Mol. Wasser. (Ber. **20**, 76). — Claus und Schmidt haben aus der β-Naphtol-β-Disulfosäure (G-Sslz der Firma Meister, Lucius & Brüning) durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin erhalten (Ber. **19**, 3172).

Durch Reduction des Congorots (Tetrazodiphenylchlorid + Naphtionsäure) hat N. O. Witt eine Naphtylendiaminsulfosäure erhalten, die mittelst Phenanthrenchinon in eine Chinoxalinsulfosäure übergeführt wurde. Daraus schliesst W., dass in den von der Naphtionsäure sich ableitenden Azokörpern die Azogruppe in die Ortho- (β^1-) Stellung eintritt (Ber. **19**, 1719).

P. Julius beschreibt einige Dinaphtylderivate. Er hat α- und β Dinaphtol, $(C^{10}H^6OH)^2$, dargestellt durch Zersetzen von dem betr. Naphtolnatrium mit Salzsäure in Gegenwart von Eisenchlorid. Das α-Dinaphtol schmilzt bei 299°, das β-Dinaphtol bei 217°. Aus dem letzteren wurde eine Disulfo- und eine Tetrasulfosäure erhalten. Durch Behandeln des Bariumsalzes der Disulfosäure entsteht ein Dinitroderivat, welches Seide und Wolle gelb färbt. Das β-Dinaphtol liefert keine Oxyazokörper, das

α-Dinaphtol sehr leicht. Durch Combination mit Diazobenzolchlorid, sowie α-Diazonaphtalinchlorid entstehen rote Farbstoffe (Chem. Ind. 1887, 97).

Bamberger und Philipp haben einige Pyrenderivate dargestellt (Ber. **19**, 3036).

Dinitronaphtylamin entsteht nach Meldola durch Acetyliren von α-Naphtylamin, Nitriren der Acetverbindung mit Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. und Zersetzen der Verbindung mit conc. Schwefelsäure (Ber. **19**, 2683).

Julius hat durch Nitriren und Reduciren von α-α-Dinaphtyl ein Diamidodinaphtyl erhalten, welches von den beiden bekannten Isomeren verschieden ist. Ein Diazodinaphtyl konnte nicht erhalten werden (Ber. **19**, 2549).

Elbs hat durch Condensation von Orthonaphtoylbenzoesäure mittelst Schwefelsäure Naphtanthrachinon dargestellt. Dasselbe bildet tiefgelbe Krystalle vom Schmelzp. 168° und sublimirt in Blättern. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak liefert es Naphtanthracen, weisse gelbgrün fluorescirende Blätter vom Schmelzp. 141° (Ber. **19**, 2209).

O. N. Witt schildert in Chem. Ind. 1887, 8 die Darstellung der Zwischenproducte für die Teerfarbenindustrie, wie durch Einführung Savalle'scher Destillationssäulen, Krystallisiren, Ausfrierenlassen es möglich geworden ist, chemisch reines Benzol, Nitrobenzol, Anilin, Tolnol im Grossen darzustellen. Schwierigkeiten bietet noch die fabrikmässige Trennung der Toluidine und Xylidine. Bei der Nitrirung des Toluols bilden sich wesentlich Ortho- und Paranitrotoluol. Jenes siedet bei 223°, dieses bei 238° und schmilzt bei 54°. Die fractionirte Destillation ist bei der hohen Siedetemperatur nicht gut ausführbar. Beim Abkühlen auf — 8° scheidet sich aber ein grosser Teil des Parakörpers aus, der durch Abschleudern in einer abgekühlten Centrifuge von dem flüssigen an Orthonitrotoluol reichen Anteil getrennt werden kann. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht dagegen zunächst Orthonitrotoluol über; 1 kg Wasserdampf von 100° führt 30 g von diesem, 20 g des Parakörpers fort. Durch diese Mittel kann man einen Teil des Ortho-, sowie des Parakörpers rein gewinnen. Die Mittelfractionen bringt man am besten zur Reduction. Für die Trennung der Toluidine empfiehlt W. folgendes von Henniger herrührende Verfahren. Dasselbe gründet sich auf die Beobachtung, dass beim Vermengen eines Gemisches beider Toluidine mit ungenügenden Mengen irgend einer Säure stets das Paratoluidin zuerst sich dieser Säure bemächtigt. Versetzt man daher beispielweise ein aus beiden Isomeren zu gleichen Teilen bestehendes Gemisch mit der zur Absättigung von gerade der Hälfte des Toluidins nötigen Menge Schwefelsäure und leitet nun Wasserdampf ein, so destillirt mit demselben ein an Orthotoluidin sehr reiches Product, welches man durch nochmalige Wiederholung des Processes zu einem für technische Zwecke genügend reinen Präparat machen kann.

Ein absolut reines Orthotoluidin erhält man indessen nur durch mehr-

malige Wiederholung des von SCHAD (Ber. 6, S. 1361) angegebenen Verfahrens: Abscheidung und Krystallisation des schwerlöslichen Orthotoluidinnitrats.

Ein Bedürfnis für die Trennung der Xylole und Nitroxylole liegt nicht vor. Dagegen verlangt die Technik reines Metaxylidin (für die feurigen Ponceaus) und Paraxylidin (dies liefert durch Methylirung das feste Pseudocumidin, das für Azofarben wichtig ist). In den Farbenfabriken pflegt man die Trennung mittelst der salzsauren Salze auszuführen; das Chlorhydrat des Metaxylidins krystallisirt zunächst aus. Besser ist das von WITT im D. P. 34854 (verfallen) angegebene Verfahren mittelst der Sulfosäuren.[1])

Meta- und Paraxylidin unterscheidet man am besten durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Mit wenig verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat erwärmt, geht Paraxylidin fast quantitativ in Xylochinon (Phloron) über, welches schon am Geruch leicht zu erkennen ist. Reines Metaxylidin giebt keine Spur von Phloron, Gemische beider liefern Chinonmengen, welche dem Gehalt an Paraxylidin entsprechen.

Ein anderes Reagens für Xylidine ist das Chlorchinonimid. Tränkt man Papier mit diesem Körper, so erzeugt eine essigsaure Lösung von Paraxylidin einen intensiv schwarzen Fleck auf diesem Reagenspapier. Metaxylidin liefert rotbraune Flecken, und ein Gemisch beider Basen erzeugt schwarze Flecke mit roten Rändern. Die Flecken entstehen übrigens nicht sofort, sondern je nach der Concentration der Lösung erst nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde.

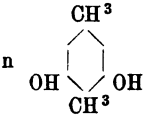
O. JACOBSEN hat die von 170 bis 200° siedende Fraction des Steinkohlenteeröls untersucht und darin wesentlich Naphtalin und Pseudocumol gefunden, ferner geringe Mengen Hemellithol (1, 2, 3 Trimethylbenzol). Dasselbe siedet bei 175°, das Tribromderivat schmilzt bei 245°, das Trinitroderivat bei 209°. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht es in Hemellitylsäure (Orthoxylolorthocarbonsäure) vom Schp. 144° über. (Ber. 19, 2511 und 2517.)

Nitrirt man nach H. MERTENS Dimethylanilin mit dem 12fachen Vol. Salpetersäure, welcher ein gleiches Vol. Wasser hinzugefügt ist, so erhält man als Hauptproduct (116 Proc. des Dimethylanilins) das Dinitroproduct vom Schp. 87°, welches beim Kochen mit Kalilauge glatt in Dimethylamin und Dinitrophenol übergeht. Unterlässt man es, bei der Nitrirung gut zu kühlen, so erhält man ein schmieriges Product, das ausser dem erwähnten noch ein inneres Dinitrodimethylanilin (aus Phenol krystallisirt vom Schp. 250°) enthält. Dies giebt mit rauchender Salpetersäure ein Dinitrophenylmethylnitramin. Beim Erhitzen desselben mit Phenol entweicht Stickoxyd und es bleibt das feurig rote Tetranitrodimethylazobenzol $C^6H^3(NO^2)^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{N}}=\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{N}}\cdot C^6H^3(NO^2)^2$

(Ber. 19, 2123).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 413.

Heinr. Goldschmidt und König haben, von reinen Chlortoluolen ausgehend, die entsprechenden Nitro- und Amidochlortoluole bereitet. Aus Parachlortoluol wurden erhalten: Dinitrochlortoluol vom Schp. 76°. Mit Salpeterschwefelsäure entstand Mononitrochlortoluol in beiden möglichen Isomeren, von denen eines bei 38° schmilzt. Von den entsprechenden Amidokörpern Parachlororthotoluidin und Metachlorparatoluidin schmilzt das erstere bei 21—22° und siedet bei 237°, das letztere schmilzt bei 28° und siedet bei etwa 240°. Orthochlortoluol liefert bei der Nitrirung ein bei 248° siedendes Nitroderivat, aus dem bei der Reduction ein bei 83° schmelzendes, bei 236—237° siedendes Chlortoluidin entsteht. Daneben entstand ein flüssiges Isomeres. (Ber. **19**, 2438.)

v. Kostanecki hat das Xylorcin  dargestellt und dasselbe als identisch mit dem von Stenhouse und Groves aus Flechten bereiteten β-Orcinol befunden. (Ber. **19**, 2318.)

Zincke hat eine Anzahl von Derivaten des β-Naphtochinons beschrieben. (Ber. **19**, 2493.)

Cornelius und Homolka haben Hydrazobenzol mit Aldehyden vereinigt. Diese schön krystallisirenden Condensationsproducte nennen sie „Hydrazoine". Das Prototyp dieser Verbindungen wird aus gleichen Moleculen Hydrazobenzol und Benzaldehyd durch Erhitzen ihres Gemisches auf 120—150° bereitet. Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 55° und besitzt die Formel $C^{19}H^{16}N^2$. Ausserdem haben die Verfasser dargestellt: Orthonitrobenzhydrazoin, rotgelbe Nadeln vom Schp. 66°.
Metamethylbenzhydrazoin, Schp. 64°.
Orthooxybenzhydrazoin, Schp. 58°
Orthonitrozimmthydrazoin, Schp. 69°.
Furfurhydrazoin, Schp. 59°. — (Ber. **19**, 2239.)

C. Ris hat das einfachste Azin, das Phenazin dargestellt. Orthophenylendiamin wurde durch Reduction von Orthonitranilin gewonnen, welches aus Orthonitrophenol durch Erhitzen mit Ammoniak bereitet war. Beim Erhitzen des Orthophenylendiamins mit Brenzcatechin auf 200° bis 210° im geschlossenen Rohre wurden in reichlicher Ausbeute Krystalle erhalten, welche nach passender Reinigung bei 171° schmolzen, sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutroter auf Wasserzusatz gelb werdender Farbe lösten, und sich als identisch mit dem von Claus beschriebene Azophenylen erwiesen. Mit Pikrinsäure bildet dasselbe eine bei 180—190° schmelzende, in hellgelben Büscheln krystallisirende Verbindung. (Ber. **19**, 2206.)

Th. Curtius hat das einfache Hydrazin oder Diamid dargestellt. Durch Behandlung von Diazoessigäther mit heisser Kalilauge entsteht das K-Salz einer neuen Diazofettsäure, aus welchem Mineralsäuren die freie Säure in goldgelben Täfelchen abscheiden. Beim Erwärmen der wässrigen

Lösung derselben mit sehr verdünnter Schwefelsäure entfärbt sie sich ohne Stickstoff-Entwickelung, und nach dem Erkalten scheidet sich das Hydrazinsulfat $\frac{NH^2}{NH^2}$ SO^4H^2 aus. Dasselbe bildet glasglänzende Tafeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt das Sulfat unter explosionsartiger Gasentwickelung, wobei die Schwefelsäure zum Teil zu Schwefel reducirt wird. Das mit Alkali abgeschiedene Diamid bildet ein Gas von eigentümlichem Geruch, in Wasser leicht löslich und von stark alkalischer Reaction. Es besitzt äusserst stark reducirende Eigenschaften. Mit aromatischen Aldehyden und Ketonen erzeugt es schwer lösliche Verbindungen (Ber. **20,** 163).

Graebe hat die Siedepunkte des Diphenylamins und der Homologen bestimmt (Ann. **238,** 362):

	Barometerstand 727·5 mm	760 mm
Diphenylamin	300 °	302 °
Phenylorthotoluidin	305	—
Diorthotolylamin	312	—
Phenylparatoluidin	317—318	—
Diparatolylamin	328·5	330·5

Durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Gemisch von 100 Tln. Benzol und 35 Tln. Aluminiumchlorid so lange als noch Salzsäure entweicht, Waschen mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Ligroin haben Colby und Loughlin den Repräsentanten einer neuen Körperklasse, das Diphenylsulfoxyd, erhalten.

$(C^6H^5)^2S$ $(C^6H^5)^2SO$ $(C^6H^5)^2SO^2$

Diphenylsulfid. Diphenylsulfoxyd. Diphenylsulfon.

Der bei 70 ° schmelzende Körper geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Diphenylsulfon, durch Reduction mit Natrium in Diphenylsulfid über (Ber. **20,** 195).

O. Fischer und Hepp haben gefunden, dass viele Nitrosamine mit alkoholischer Salzsäure sich so umsetzen, dass die echten Nitrosoderivate der entsprechenden secundären Amine entstehen. So geht Methylphenylnitrosamin $(CH^3)(C^6H^5)N \cdot NO$ über in Paranitrosomethylanilin $(CH^3)C^6H^4(NO)NH$ (Ber. **19,** 2991).

Die Toluolmetasulfosäure ist von Vallin (Ber. **19,** 2952), Toluoldisulfosäuren und Derivate sind von Klason untersucht worden (Ber. **19,** 2887).

Mülhäuser beschreibt in Dingl. **263,** 154 die Industrie des Resorcin's. Man stellt das Resorcin durch Schmelzen von benzoldisulfosaurem Natron mit Natronhydrat dar, zersetzt das Resorcinnatrium mit Säure und extrahirt das Resorcin mit Aether und Amylalkohol. Die Reindarstellung wird durch Destillation in der Luftleere bewerkstelligt.

Zunächst wird Monosulfosäure gewonnen aus 300 kg Schwefelsäure von 67° B. und 60 kg reinstem Benzol unter 10stündigem fortwährenden Mischen bei mässiger Wärme. Dann wird die Disulfosäure gewonnen, indem die im Ueberschusse von Schwefelsäure gelöste Benzolmonosulfosäure mit 85 kg gemahlenem und scharf getrocknetem Sulfat unter Umrühren im Oelbad etwa 8 Stunden auf 225° erhitzt wird. Der Kesselinhalt wird dann noch mässig warm mit 1500 l Wasser in einer 3000 l haltenden Holzbütte gemischt und mit einer aus 200 kg Kalk dargestellten Kalkmilch ausgekalkt. Die Masse wird mit 800 l kaltem Wasser abgeschreckt und durch Filterpressen filtrirt. Das Filtrat leitet man in einen grossen Abdampfkasten. Die Presskuchen werden nochmals mit ungefähr 1500 l Wasser aufgekocht. Die vereinten Filtrate dampft man auf etwa 2000 l ein, lässt dann die Salzlösung in den Umsetzkasten laufen und fällt allen Kalk durch Zusatz von 6—10 kg Soda. Das Filtrat wird in Rührpfannen eingedampft, bis die Zähigkeit der Masse das Rühren nicht mehr erlaubt, dann in flachen Doppelpfannen unter andauerndem Umarbeiten mittelst eines Eisenstabes zum pulverigen Mehle getrocknet. Ausbeute etwa 200 kg. Zur Schmelze werden 250 kg festes Aetznatron mit etwa 10 kg Wasser über freiem Feuer verflüssigt. Dann werden unter Umrühren 125 kg trocknes Salz im Verlauf von 30 Minuten eingetragen und es wird bis zum Braunwerden erhitzt. Die zerkleinerten Stücke werden dann in einen Steintrog in etwa 500 l Wasser geworfen und die Lösung mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Die resorcinhaltige Salzlösung wird nun 4 Mal mit je 100 kg Fuselöl extrahirt und dann der Amylalkohol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Kommt aus dem Condensator nur noch Wasser, so lässt man die Resorcinlösung in eine emaillirte Eisenpfanne laufen und dampft das Wasser ab. Behufs der Destillation schöpft man den Inhalt der Doppelpfanne (etwa 30 kg) in einen mit Thermometer versehenen Kupferdestillationsapparat. Zuerst geht noch etwas Wasser und Phenol über, das man durch Oeffnen des Hahnes aus der Vorlage auslaufen lässt. Dann wird bei etwa 190° der Ablaufhahn geschlossen, der Luftdruck auf 630 mm vermindert und das Resorcin vorsichtig wegen möglicher Verstopfung des Kühlers abdestillirt. Man erhält etwa 20—30 kg reines Resorcin aus 125 kg Benzoldisulfat.

Mülhäuser macht ferner über die technische Darstellung des Dimethylanilin's Mitteilungen (Dingl. **263**, 348). Man bedient sich in neuerer Zeit anstatt der dicken gusseisernen emaillirten Druckkessel dünner emaillirter Kessel, welche in die Gusskessel eingesetzt werden, indem der Zwischenraum zwischen Gusskessel und Einsatz mit Blei ausgegossen wird. Entweder wird Anilin mit gewöhnlicher Salzsäure von 21° B. und reinem Holzgeist unter Druck erhitzt, oder man lässt Methylalkohol auf Anilinsulfat unter Druck wirken. Nach Beendigung der Reaction wird mit Kalkmilch alkalisch gemacht und mit Wasserdampf abgetrieben.

Remy und Erhart in Neuwied-Weissenturm haben ein Verfahren zur

Gewinnung hochprocentigen Anthracens aus Anthracen enthaltenden Gemengen angegeben (D. P. 38417). 100 kg Roh-Anthracen werden eingetragen in 150 kg Oelsäure, welche auf 110—120° C. erwärmt wird, unter beständigem Rühren, bis sich nahezu alles gelöst hat. Man lässt erkalten. Es scheidet sich das vorhandene Anthracen in krystallinischer Form nebst relativ geringen Mengen anderer Körper ab. Die Oelsäure, welche den grössten Teil der Verunreinigungen in Lösung hält, wird durch Filtriren, Centrifugiren und Pressen nahezu völlig entfernt. Die Presskuchen werden entweder durch Behandeln mit Alkali oder durch Extraction mittelst Petroleum von den letzten Spuren anhängenden Oels befreit. Das hinterbleibende gelblich- oder grünlich-weisse, lockere Pulver ist das „gereinigte Anthracen." Statt der Oelsäure können andere Fettsäuren, Fette und Oele benutzt werden.

Roser in Wiesbaden stellt Dinitrodibenzyl durch Einwirkung einer alkalischen Zinnoxydullösung auf Paranitrobenzylchlorid dar.

$$2\,C^6H^4(NO^2)\,CH^2Cl + Sn\,(ONa)^2 + 4\,NaOH =$$
$$NO^2\cdot C^6H^4\cdot CH^2\cdot CH^2\cdot C^6H^4\cdot NO^2 + Sn\,(ONa)^4 + 2\,H^2O + 2\,NaCl.$$

Man digerirt z. B. 1 kg Paranitrobenzylchlorid mit einer Lösung von 1 kg Zinnchlorür mit 5 kg concentrirter Natronlauge 1 Stunde lang bei 80—90° und filtrirt das Dinitrodibenzyl ab, welches mit Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet wird (D. P. 39381).

2. Triphenylmethanfarbstoffe.

Dahl & Co. in Barmen stellen wasserlösliche blaue Rosaniline folgendermaassen her. Die Diamine des Benzols und der Homologen wirken auf Rosanilin in ähnlicher Weise ein wie das Anilin. Während aber die salzsauren Salze der phenylirten Rosaniline in Wasser nahezu unlöslich sind, lösen sich die mittelst der Diamine erhaltenen Rosanilinderivate sehr leicht. Der Gang der Fabrikation ist genau derselbe wie bei der des Anilinblaus. Man erhitzt das Rosanilin unter Zusatz von etwas Benzoësäure mit dem gleichen Gew. eines Phenylendiamins oder eines Homologon desselben auf 180° während 3 bis 4 Stunden. Dann leitet man Wasserdampf durch die Masse, löst das kupferglänzende Harz in der erforderlichen Menge Salzsäure und salzt die Farbstoffe aus. Durch oftmaliges Probeziehen unterrichtet man sich über den Verlauf des Processes und unterbricht denselben, sobald die gewünschte Farbennuance erreicht ist. Wird zu lange oder auf höhere Temperaturen, als angegeben, erhitzt, so erhält das Blau einen grauen Stich und verliert an Farbkraft. Anstatt der Rosaniline kann man sich auch der Salze derselben (Fuchsin) bedienen, wobei man aber die zur Umwandlung in essigsaures Rosanilin nötige Menge essigsauren Natrons zugeben muss. Alle Diamine liefern brauchbare Producte, doch zeichnen sich die mit Paradiaminen zu erhaltenden durch grössere Lichtechtheit aus.

Diese Farbstoffe färben ungebeizte oder mit Tannin gebeizte Baumwoll- und Leinenfaser blau bis blaugrau, ebenso Wolle direct. Durch Be-

handlung der gefärbten Faser mit einem Oxydationsmittel, z. B. einem Kaliumchromatbad bei 60° wird die Färbung dunkler und vollkommen echt, indem ein unlösliches Oxydationsproduct entsteht. (D. P. 36900.)

Die bis jetzt bekannten Sulfosäuren der alkylirten und alkylbenzylirten Rosaniline, sowie deren Salze lassen sich durch Eindampfen nicht in fester Form erhalten. Dies ist nach B. Dahl in Elberfeld aber der Fall mit den Disulfosäuren der benzylirten Rosaniline, die sich ausserdem vor jenen Derivaten durch besseres Färbevermögen auszeichnen.

Die Benzylgruppen lassen sich sehr leicht in das Rosanilinmolecul einführen. 10 kg Rosanilin werden je nach der Anzahl der einzuführenden Benzylgruppen mit 4·2, 8·4 oder 12·6 kg Benzylchlorid und dünnem Kalkbrei verrührt und dann einen Tag lang unter beständigem Rühren auf 100° erhitzt. Alsdann wird nicht angegriffenes Benzylchlorid durch Dampf verjagt, die Masse wird mit Wasser aufgekocht und mit Salzsäure versetzt. Die Lösung enthält alles nicht benzylirte Rosanilin, sowie geringe Mengen von den Benzylsubstitutionsproducten. Die rückständige Masse kann durch Erhitzen mit stark rauchender Schwefelsäure leicht in die Disulfosäuren der Benzylrosaniline übergeführt werden. Die Alkali- und Erdalkalisalze derselben sind leicht in Wasser löslich, mit den Oxyden der schweren Metalle, namentlich mit Bleioxyd, Zinnoxydul und Zinnoxyd bilden sie Farblacke. Die freien Säuren sind in Wasser und verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Das monobenzylrosanilinsulfosaure Calcium färbt Wolle intensiv rubinrot, das entsprechende Derivat des Dibenzylrosanilins blaurot, das des Trybenzylrosanilins rotviolet. (D. P. 39931.)

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld haben ein Verfahren zur Herstellung blaugrün färbender Sulfosäuren benzylirter Pseudorosaniline angegeben. (D. P. 37067).

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Farbstoffe, die gewisse Indigopräparate ersetzen sollen, bilden die durch Condensation von Metanitrobenzaldehyd mit alkylirten Anilinen entstehenden Nitrolenkobasen und die entsprechenden Amidoleukobasen. E. und O Fischer haben zuerst (Ber. **12**, 802) das durch Condensation von Metanitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin entstehende Metanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan dargestellt, welches sie durch Reduction in die entsprechende Triamidoverbindung überführten. Später wurde diese Reaction von O. Fischer und J. Ziegler durch Anwendung von Anilin statt Dimethylanilin modificirt und dem so erhaltenen isomeren Leukanilin der Name „Pseudoleukanilin" beigelegt. (Ber. **13**, 671.)

Als technisch brauchbares Material zur Darstellung von Farbstoffen haben sich erwiesen die Condensationsproducte von Metanitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin und die aus ihnen durch Reduction erhaltenen Amidobasen, als welche sich ergeben: Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Diäthyl- und Dimethyl-Pseudoleukanilin. Als ferner geeignet haben sich bewährt die Condensationsproducte von 1 Molecül Metanitrobenzaldehyd mit einem Gemisch von je 1 Molecül Mono-

und Diäthylanilin, sowie mit einem Gemisch von je 1 Molecül Mono- und Dimethylanilin und die aus ihnen durch Reduction erhaltenen Amidobasen, als welche Triäthyl- und Trimethyl-Pseudoleukanilin resultiren. In diese Körper werden Benzylgruppen eingeführt, die benzylirten Basen werden in die Sulfosäuren übergeführt und diese werden oxydirt. Die entstandenen grünen Farbstoffe sind stark blaustichig, färben Wolle leicht im sauren Bade und besitzen grosse Waschechtheit.

Die Benzylgruppen sind die Träger des Schwefelsäurerestes; mit der Anzahl derselben nimmt die Löslichkeit der Farbstoffe zu. Aus dem Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin wird z. B. Tetramethyl-Pseudoleukanilin erhalten

$$H \cdot C\begin{cases} C^6H^4 \cdot NH^2 \\ C^6H^4 \cdot N(CH^3)^2 \\ C^6H^4 \cdot N(CH^3)^2 \end{cases}$$

welches noch 2 Benzylgruppen aufzunehmen vermag. Die Base wird mit 2 Mol. Benzylchlorid und der entsprechenden Menge Natronlauge im Autoclaven auf 115° erhitzt. Die benzylirte Base wird zur Entfernung öliger Nebenproducte mit Wasserdampf behandelt. Die gelbliche Masse krystallisirt nicht. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von 20 bis 28 Proc. Anhydrid werden zwei Sulfogruppen eingeführt. Die freie Sulfosäure krystallisirt nicht, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich. Die Oxydation kann mit Braunstein ausgeführt werden. Der Farbstoff wird aus der tiefblauen Lösung ausgesalzen. Das Natronsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Zur Darstellung von Auraminen[1]) verwendet die Badische Anilin- und Sodafabrik nach dem D. P. 38433 an Stelle des Ammonacetats auch Acetamid. Man erhitzt z. B. ein Gemenge von 1 Tl. Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon, 1/3 Tl. Acetamid und 1 Tl. Chlorzink 10 Stunden auf 180 bis 200° C. und arbeitet die Schmelze dann nach dem früher angegebenen Verfahren auf.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. verwendet Thiodiphenylamin und dessen Methyl- und Aethylderivate zur Darstellung von Benzophenon-Farbstoffen.[2])

Eine Mischung von 1 kg Tetramethyldiamidobenzophenon, 1 kg Thiodiphenylamin, 0·5 kg Toluol und 0·6 kg Phosphoroxychlorid wird unter zweimaligem Umrühren während etwa 24 Stunden bei 20 bis 30° sich selbst überlassen. Zunächst erwärmt sich die Mischung von selbst, wird tief blau und verflüssigt sich infolge der schnell eintretenden Wirkung des Phosphoroxychlorids auf die Kentonbase. Mit der fortschreitenden Condensation wird die Masse nach und nach zäher und erstarrt schliesslich zu einer kupferglänzenden Schmelze. Man laugt diese zuerst wiederholt mit kaltem und dann mit kochendem Wasser aus, bis der Farbstoff mit blauer Farbe in Lösung zu gehen beginnt, behandelt darauf den Rückstand mit Toluol und

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 425. (D. P. 29060.) — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 440; 7, S. 424.

extrahirt schliesslich mit Alkohol. Die alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Alkohols den Farbstoff in Form eines kupferglänzenden, direct verwendbaren Productes, dass sich leicht in Alkohol, schwieriger und unvollständig in reinem, siedendem Wasser löst.

Zur Darstellung eines völlig wasserlöslichen Farbstoffes trägt man zweckmässig die alkoholischen Auszüge in viel siedendes Wasser ein, filtrirt, fällt mit Kochsalzlösung, wäscht den Niederschlag vollständig mit kaltem Wasser aus und trocknet. Der Farbstoff färbt blaugrün. Seine wässerigen Lösungen werden durch Mineralsäuren gefällt. Ein ähnliches Product wird durch Condensation des Tetraäthyldiamidobenzophenons mit dem Thiodiphenylamin erhalten. Aus Methyl- oder Aethylthiodiphenylamin erhält man indigoblaue Farbstoffe. (D. P. 36818.)

Im D. P. 39074 beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik die Ueberführung der tetraalkylirten Diamidobenzophenone in die entsprechenden Derivate des Thiobenzophenons. 1 kg Tetramethyldiamidobenzophenon wird mit 0·2 kg Phosphorpentasulfid innig gemischt und in kleinen Portionen in einen emallirten Kessel bei einer 160° C. nicht übersteigenden Temperatur eingetragen. Man wartet jedesmal das Zusammenschmelzen der Mischung ab, ehe man neue Portionen einträgt. Die entstandene Schmelze wird dann zuerst mit Wasser, darauf mit sehr verdünnter Sodalösung und schliesslich wieder mit Wasser ausgekocht. Zur ferneren Reinigung wird das Product zweckmässig in der 9- bis 10fachen Menge Amylalkohol heiss gelöst und die filtrirte Lösung krystallisiren gelassen. In ähnlicher Weise lässt sich das Tetraäthyldiamidoderivat des Thiobenzophenons durch Zusammenschmelzen von Tetraäthyldiamidobenzophenon mit etwa $^1/_5$ seines Gewichtes an Phosphorpentasulfid bei 120 bis 150° C. darstellen.

Alfred Kern in Basel giebt ein Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidothiobenzoësäurechloriden bezw. den entsprechenden Säuren und von Tetraalkyldiamidothioketonen an. (D. P. 37730.) Das Kohlenstoffsulfochlorid, $CSCl_2$, wirkt bei gewöhnlichen Temperaturen sehr heftig auf tertiäre aromatische Amine ein. Deshalb wird die Reaction durch Innehaltung einer niedrigen Temperatur (0—10°) und Hinzufügen eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, gemässigt. Es entsteht bei Einwirkung von 2 Mol. tertiärem Amin auf 1 Mol. Kohlenstoffsulfochlorid das Chlorid der alkylirten Amidothiobenzoësäure, das als solches noch nicht isolirt ist, dessen Existenz in der Reactionsmasse aber aus der Thatsache hervorgeht, dass man nach Zusatz von Alkalien das Salz der alkylirten Amidiothiobenzoësäure $(CH^3)^2N.C^6H^4.CSOH$, erhält. Verwendet man mehr Amin bei der Reaction, so entsteht das alkylirte Amidothioketon. Lässt man z. B. 50 Tle. Dimethylanilin und 10 Tle. Kohlenstoffsulfochlorid, die in 30 Thln. Schwefelstoff gelöst sind, bei 0—10° langsam auf einander einwirken und rührt dann noch lange, so entsteht Tetramethyldiamidothioketon, $C^6H^4N(CH^3)^2 \cdot CS \cdot C^6H^4N(CH^3)^2$, das nach

dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffs und des unveränderten Dimethylanilins in der Flüssigkeit in krystallinischer Form ausgeschieden ist und durch Filtriren und Auswaschen gewonnen wird. Es stellt in reinem Zustande stahlblauglänzende, in durchfallendem Licht rotgefärbte, spiessige Krystalle dar. Setzt man zu der das Säurechlorid enthaltenden Reactionsmasse Dimethylanilin und rührt die Mischung ca. 10 Stunden bei 20—30°, so entsteht ebenfalls das genannte Keton. Dieses Verfahren gestattet die Herstellung gemischter Ketone.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. haben gefunden (D. P. 38789 v. 16. Mai 1886), dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tetramethyl(äthyl)diamidobenzophenon je nach der Concentration der Schwefelsäure, der Temperatur und Dauer der Einwirkung Mono- oder Disulfosäuren gebildet werden.

Zur Herstellung der Monosulfosäure werden 50 kg Tetramethyldiamidobenzophenon mit 200 kg rauch. Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt 9 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Schmelze in 1500 l kaltes Wasser gegossen. Die Lösung wird mit Natronlauge übersättigt, vom ausgeschiedenen unveränderten Keton filtrirt und mit Säure gefällt. Zur Herstellung der Disulfosäure wendet man rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydrid an und erhitzt auf 140—150°, bis eine Probe auf Ammoniak-Zusatz keinen Niederschlag mehr giebt. Die Monosulfosäure krystallisirt aus Wasser und Alkohol in feinen Nadeln, die Disulfosäure aus Wasser in gelben zolllangen Prismen und ist in Alkohol unlöslich.

Oenanthylblau nennt V. Auger einen blauen Farbstoff, der durch Einwirkung von Oenanthylchlorid $C^6H^{13} \cdot COCl$ auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Zinchlorid erhalten wird. Dabei entsteht das Keton $C^6H^{13} \cdot CO \cdot C^6H^4N(CH^3)^2$ und eine Leukobase $C^{23}H^{32}N^2$ vom Schp. 72°, die bei der Oxydation mit Eisenchlorid den blauen Farbstoff liefert. Derselbe ist dem Malachitgrün analog constituirt. Mit Oenanthol entsteht die Base $C^6H^{13} \cdot CH = (C^6H^4 \cdot N(CH^3)^2)^2$, die auch synthetisch aus Hexyldiphenylmethan dargestellt wurde. (Bull. soc. chim. **47**, 42).

3. Phenolfarbstoffe.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen hat ein Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes, Galloflavin, aus Gallussäure angegeben. (D. P. 37934). Derselbe ist ein Oxydationsproduct der Gallussäure, welches durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf alkalische Lösungen dieser Säure entsteht. Dabei darf aber die Menge Alkali nicht hinreichend sein, um die sämtlichen Hydroxylgruppen der Gallussäure zu sättigen, da sonst sofort die bekannte braungelbe Färbung eintritt.

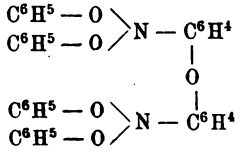
Folgendes Verfahren wird angegeben. 5 Tle. Gallussäure werden in 80 Tln. Alkohol von 96° Tr. und 100 Tln. Wasser gelöst. Die auf 5 bis 10° abgekühlte Lösung wird dann mit 17 Tln. Kalilauge von 20° B. vermischt und dann bei einer Temperatur von nicht über 10° der Einwirkung

der Luft ausgesetzt. Das Fortschreiten der Oxydation giebt sich durch die zunehmende oliv- bis grünbraune Färbung der Lösung und Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags, des Kaliumsalzes der Farbstoffsäure zu erkennen. Zur Controle versucht man, ob eine filtrirte Probe nach dem Schütteln mit Luft auf Zusatz von Salzsäure noch einen Niederschlag liefert. Wenn dies nicht mehr der Fall ist, so filtrirt man sofort von dem Krystallbrei, löst diesen in warmem Wasser und übersättigt die Lösung bei 50° schwach mit Salzsäure. Man kocht auf, bis die Säure sich in ein Haufwerk flimmernder hellgrüngelber Krystallblättchen umgebildet hat. Der von der rotbraunen Lösung abfiltrirte Farbstoff ist nach dem Auswaschen direct zum Färben und Drucken verwendbar. Man braucht das Kaliumsalz nicht von der Mutterlauge zu trennen, sondern kann die ganze Masse mit Säure zersetzen.

Das Galloflavin ist der Ellagsäure ähnlich, unterscheidet sich aber von dieser durch seinen Farbstoffcharakter und dadurch, dass es sich nicht, wie die Ellagsäure, mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure rot färbt. Mit Thonerdebeize entstehen grünstichige gelbe Töne, die durch Zinnsalzpassage rein gelb werden. Der gelbe Chromlack ist sehr beständig.

H. M. Baker in Brooklyn fabricirt ein Resorcinblau nach dem Engl. P. 11356/1886 folgendermaassen. Resorcin wird in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gelöst. Dieser Lösung wird Ammonium-Kupfercarbonat in einer derjenigen des Resorcins gleichen Gewichtsmenge zugesetzt. In das Gemisch wird eine rotirende Kupferplatte eingetaucht, welche in ihrem oberen Teil der Luft ausgesetzt ist. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Bildung des Farbstoffs langsam statt. Die Lösung muss durch Ammoniakzusatz immer alkalisch gehalten werden. Nach Umwandlung des Resorcins wird die Lösung angesäuert und gekocht, worauf der Farbstoff beim Abkühlen sich ausscheidet. Durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen wird derselbe gereinigt. Der Farbstoff hat angeblich die Zusammensetzung $C^{18}H^{12}N^2O^6$. Derselbe ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, mit blauer Farbe löslich in Alkalien; aus der Lösung können Lacke gefällt werden. Die Methyl- und Aethylderivate haben grosse Affinität zur Baumwollfaser. Der Farbstoff soll Indigo ersetzen.

Die durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure und Schwefelsäure aus dem Phenol bisher dargestellten Farbstoffe sind technisch nicht verwertbar. Diese Farbstoffe, unter dem Namen „Liebermann'sche Phenolfarbstoffe" bekannt, werden jedoch, wie R. J. Petri in Berlin gefunden hat, in gut brauchbare grüne Farbekörper übergeführt, wenn man sie nitrirt. Nach P. besteht der grösste Teil dieser Phenolfarbstoffe aus einem Körper von der Zusammensetzung

1. 

oder $C^{36}H^{24}N^2O^5$.

Der hieraus durch Nitrirung erhaltene dunkelgrüne neue Körper hat die Zusammensetzung

2. $C^6H^4(NO^2) - O \diagdown N - C^6H^3(NO^2)$
$C^6H^4(NO^2) - O \diagup \quad | \quad$
$O + HNO^3$ oder $C^{36}H^{22}(NO^2)^7N^3O^5 - OH$
$C^6H^4(NO^2) - O \diagdown \quad | \quad$
$C^6H^4(NO^2) - O \diagup N - C^6H^3(NO^2)$

Die Liebermann'schen Phenolfarbstoffe bilden eine Gruppe Körper von ähnlicher Zusammensetzung, wie der daraus isolirte. Die übrigen Körper geben bei der Nitrirung ebenfalls Farbstoffe, die zum Teil grün, zum Teil gelb oder braun sind. Zur Herstellung eines technisch verwertbaren grünen Nitroproductes aus dem Phenolfarbstoff-Gemenge bedarf es jedoch nicht der Isolirung der Körper in chemischer Reinheit.

10 g Phenol werden in 10 cbcm concentrirter Schwefelsäure gelöst und 40 g Nitrosylschwefelsäure (bereitet durch Auflösen von 5 g Natriumnitrit in 100 g kalter concentrirter Schwefelsäure) langsam unter Umschütteln zugesetzt, so dass die Temperatur nicht über 50° C. steigt. Das erhaltene dunkelblaue Gemenge wird nach dem Abkühlen in $1^1/_2$ l Wasser gegossen. Der ausgefällte rotbraune Farbstoff wird abfiltrirt, durch Absaugen möglichst von Schwefelsäure befreit und dann in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen. Unter Entweichung roter Dämpfe entsteht eine rotbraune Lösung. Diese Lösung wird in viel Wasser eingegossen. Der Farbstoff fällt in voluminösen, grünen Flocken aus. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene grüne Product ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich und in diesen Lösungen für Färbereizwecke direct verwendbar. (D. P. 36760.)

4. Azofarbstoffe.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin hat die Combination von Tetrazotolyl mit α- und β-Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren als Zusatz zu D. P. 28753[1]) patentirt erhalten (D. P. 35615). Das durch alkalische Reduction von Ortho- oder Paranitrotoluol oder von einem Gemisch beider (dem technischen Nitrotoluol) dargestellte Tolidin giebt Tetrazoverbindungen, welche, mit α- und β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren combinirt, teils sprit-, teils wasserlösliche Farbstoffe liefern, die ungebeizte Baumwolle im Seifenbade intensiv gelbrot bis blaurot färben. Während der von Böttiger aus Tetrazodiphenyl mit α-Naphtionsäure erhaltene und im Handel unter dem Namen „Congo" bekannte rote Farbstoff von den geringsten Spuren Essigsäure braun bis schwarz wird, zeigt der entsprechende Farbstoff aus Tetrazoditolyl bei weitem nicht so grosse Empfindlichkeit gegen verdünnte Säuren und ist bedeutend lichtechter als dieser.

Mit β-Naphtylaminsulfosäuren bildet Tetrazodiphenyl Farbstoffe, welche

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 437.

selbst in kochendem Wasser unlöslich und nicht auf Baumwolle zu fixiren, also technisch wertlos sind. Tetrazoditolyl dagegen bildet in Combination mit diesen Sulfosäuren Farbstoffe, welche in Wasser leicht löslich und durch ihre absolute Echtheit gegen starke Essigsäure und selbst gegen verdünnte mineralische Säuren und durch das Feuer ihrer Farbe sehr wertvoll sind. Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man wässerige Lösungen der Tetrazoditolylsalze in die wässerigen Lösungen der α- und β-Naphtylaminsalze oder in die in Wasser fein suspendirte Mono- und Disulfosäuren des α- und β-Naphtylamins einlaufen lässt und die vorhandenen freien mineralischen Säuren durch Salze der organische Säuren, z. B. durch essigsaures Natron, abstumpft. An Stelle der wässerigen Lösungen lassen sich auch die alkoholischen Lösungen, an Stelle der freien Säuren auch deren Salze in alkalischer Lösung verwenden. Die so gebildeten spritlöslichen Farbstoffe werden durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in wasserlösliche Farbstoffe übergeführt.[1])

Bei der Darstellung derjenigen Azofarbstoffe (Congo), die durch Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenylsalz mit 2 Mol. naphtionsaurem Natrium entstehen, findet die Reaction, wie die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin im D. P. 39096 angiebt, in zwei Phasen statt, indem zunächst ein Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Naphtionsäure entsteht. Ebenso wie letztere verhalten sich andere Amine und Amidosäuren. Diese Zwischenproducte lassen sich dann mit einem zweiten Molecul eines Amins oder eines Phenols oder deren Sulfosäuren vereinigen. Die so erhaltenen gemischten Azofarbstoffe färben alle Baumwolle direct im alkalischen Bade.

Beim Mischen der Lösungen von salzsaurem Tetrazodiphenyl und α-naphtylaminsulfosaurem Natrium bei Gegenwart von essigsaurem Natrium entsteht ein brauner Niederschlag, der in Alkali unlöslich ist. Mischt man denselben mit einer Lösung von β-naphtylaminsulfosaurem Natrium, so entsteht ein dem Congo ähnlicher, etwas gelberer Farbstoff, der in Alkali löslich ist. Man kann die Reihenfolge der Combinationen auch umkehren. Die β-Naphtylaminsulfosäure lässt sich durch m-Sulfanilsäure oder α-Naphtolmonosulfosäure ersetzen. In letzterem Falle entsteht ein Farbstoff, der Baumwolle violet färbt. — Es ist hier überhaupt die Perspective auf eine grosse Anzahl neuer Farbstoffe eröffnet. Auch M. Lange hat diese Synthese gemischter Azofarbstoffe veröffentlicht im Ber. **19**, 1697.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld haben ein Verfahren zur Darstellung von Benzidinmonosulfosäure angegeben, die dann wie das Benzidin in die Tetrazoverbindung und weiter in Farbstoffe übergeführt wird (D. P. 38664). Beim Erhitzen von Benzidin mit rauchender Schwefelsäure auf etwa 170° entsteht ausser den im Pat. 27954[2]) beschriebenen vier Sulfosäuren noch eine fünfte, die Benzidinmonosulfo-

[1]) Die Combination des Tetrazoditolyls mit Naphtolen s. in Bayer's D. P. 35341 im Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 420. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 447; vgl. auch **7**, S. 496.

säure, die sich von den Benzidinpolysulfosäuren dadurch unterscheidet, dass sie sich in Mineralsäuren unter Bildung von Salzen auflöst, die beim Behandeln mit Wasser wieder zersetzt werden, dass ihre Tetrazoverbindung im Gegensatz zu derjenigen der Benzidindisulfosäure wasserlöslich ist, und dass sie aus ihren Salzen durch Essigsäure abgeschieden wird.

Wendet man statt rauchender 66grädige Schwefelsäure an, so entsteht fast ausschliesslich die Monosulfosäure. Sie bildet, mit Essigsäure aus der alkalischen Lösung abgeschieden, einen weissen kleinkrystallinischen Niederschlag, der sich in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether nicht löst. Ihre in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung bildet durch Combination mit zwei gleichartigen oder ungleichartigen Molecülen von Aminen, Phenolen, deren Sulfosäuren und Carbonsäuren Farbstoffe. So entsteht ein Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle im kochenden alkalischen Bade bläulichrot färbt, indem man die aus Benzidinmonosulfosäure, Salzsäure und Natriumnitrit erhaltene gelbrote Lösung der Tetrazoverbindung langsam in eine wässerige Lösung von 1 Molecül salzsaurem Naphtylamin und essigsaurem Natron einlaufen lässt und nach kurzem Stehen eine wässerige Lösung von 1 Molecül betanaphtylaminmonosulfosaurem Natron (erhalten durch Sulfuriren von Betanaphtylamin nach der Neville-Winther'schen Methode) hinzusetzt. Der anfänglich schwarze Niederschlag färbt sich allmälig braunrot und wird durch Hinzufügen von Natronlauge prachtvoll blaurot gefärbt. Man filtrirt ab und trocknet.

Die Farbenfabriken Fr. Bayer & Cc. in Elberfeld stellen ferner rot und blaue Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern und Phenolen oder Aminen her. (D. P. 38802). Durch Ueberführung dieser Aether oder Dianisidine in ihre Tetrazoverbindungen und Einwirkung derselben auf Phenole, Naphtole, Amide, deren Sulfosäuren, Carbonsäuren und sonstige Substitutionsproducte, erhält man eine grosse Zahl neuer Azofarbstoffe, welche wie die Benzidin- und Tolidinfarbstoffe ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben. Bis jetzt ist nur ein Körper dieser Reihe, das Diamidodiphenetol bekannt (Möhlau, Journ. prakt. Chem. [2], **19**, 381.). Dieser Diamidodiphenoldiäthyläther wurde durch Umlagerung von Orthohydrazophenetol erhalten. Er stellt aus verdünntem Alkohol krystallisirt kleine, weisse Blättchen dar, welche im Wasser unlösslich sind, sich in Säure aber unter Bildung der entsprechenden Salze leicht löslich erweisen. Die Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyläther des Nitrophenols geben nach der alkalischen Reduction zu Hydrazoverbindungen in derselben Weise die entsprechenden Aether des Diamidodiphenols. Dieselben krystallisiren wie das Diamidodiphenetol in kleinen weissen Blättchen. Je kohlenstoffreicher jedoch der zur Anwendung gelangte Nitrophenoläther ist, um so schwieriger vollzieht sich die Umlagerung der Hydrazoverbindung zu einem Dianisidin. Am besten geeignet zur Darstellung ist daher der Nitrophenolmethyläther (Nitroanisol), welcher fast quantitativ das Dianisidin *par excellence*, den Diamidodiphenoldimethyläther bildet.

Werden nun die so gebildeten Dianisidine in bekannter Weise diazotirt, so erhält man die in Wasser leicht löslichen Tetrazoverbindungen (Tetrazodiphenoläther), welche durch Einwirkung auf Phenole und Dioxyphenole gelb- bis blaurote, nur im freien Alkali löslich, auf Phenolcarbonsäuren gelbe, auf Alpha- und Betanaphtol und deren Sulfosäuren, auf Naphtolcarbonsäuren und deren Sulfosäuren violete bis blaue, auf Alpha- und Betanaphthylamin und deren Sulfosäuren sehr schöne gelbrote bis tief blaurote Farbstoffe liefern. Man stellt diese Farbstoffe am besten in der Weise dar, dass man bei Combination mit Phenolen, Naphtolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren die Producte in alkalischer, bei der Combination mit Amiden, α- und β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren aber die Producte in organisch saurer Lösung zusammenbringt und dann mit Alkali neutralisirt. Sind die Farbstoffe an sich nicht wasserlöslich, so werden sie durch Behandeln mit Schwefelsäure wasserlöslich gemacht. Einen rötlich gelben, ausserordentlich luft- und lichtechten Farbstoff, der in seinen Eigenschaften dem als Chrysamin bekannten Product ähnlich ist, erhält man durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Oxybenzoësäuren. Einen säure-, luft-, und lichtechten blauen Farbstoff, der bedeutend grüner als das entsprechende aus Tolidin erhaltene und im Handel unter dem Namen „Azoblau" bekannte Product ist, erhält man durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Alphanaphtolalphamonosulfosäure, gleichviel ob diese erzeugt ist durch Sulfiren von Alphanaphtol oder durch Zersetzen von Alphadiazonaphtalinsulfosäure oder in anderer Weise. Wendet man die β-Naphtolmono- oder Disulfosäuren an, so erhält man mehr rotblaue Farbstoffe. Mit der Schäffer'schen β-Naphtolβ-Monosulfsäure bildet sich unter Verwendung von Tetrazodiphenoldimethyläther ein in Wasser unlöslicher, tief blauer, zur Erkennung von Dianisidinen sehr charakteristischer Niederschlag. Von dem Patent ausgeschlossen ist die Herstellung von Farbstoffen aus den diazotirten Diamidodiphenoläthern und β-Naphtoldisulfsäure R.

Bender und G. Schultz haben aus Orthonitrotoluoldisulfosäure eine Tolidindisulfosäure dargestellt, wie schon früher Witt, sowie Neale, welch letzterer die Säure aber für Hydrazotoluoldisulfosäure hielt. Paranitrotoluoldisulfosäure liefert beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge ein braunes Condensationsproduct, das durch Reduction mit Zinkstaub entfärbt und zu Diamidostilbendisulfosäure wird: $\begin{matrix} CH \cdot C^6H^3(NH^2) \cdot SO^3H \\ \| \\ CH \cdot C^6H^2(NH^3) \cdot SO^3H \end{matrix}$

Paranitrotoluol giebt beim Erhitzen mit Natronlauge und Alkohol ein rotes Condensationsproduct, das bei der Reduction in Diamidostilben übergeht. Dieses sowie die Disulfosäure liefern einfache und gemischte Azofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle direct färben. (Ber. **19**, 3234.)

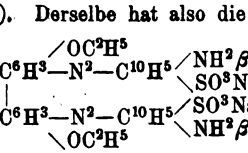
Wie Joh. Walter mitteilt, entsteht der von der Firma Geigy in Basel seit 1882 unter dem Namen Maïs und Jaune soleil in den Handel gebrachte gelbe Farbstoff durch Erhitzen der wässrigen Lösung von p-Nitroto-

luolsulfosäure bei Gegenwart eines Alkalis (Soda) auf dem Wasserbade oder bei 102°. Die Flüssigkeit wird erst fuchsinrot, dann gelb. Nach Abstumpfen des überschüssigen Natriumcarbonats und Eindampfen erhält man den Farbstoff als braunes Pulver, das sich in conc. Schwefelsäure mit violeter Farbe löst. Durch Hinzufügen von ganz wenig Wasser schon wird diese Lösung gelb. Der Farbstoff ist daher als säureecht zu bezeichnen; er färbt Baumwolle ohne Beize, ferner Wolle und Seide in saurem Bade. Verf. hält den Farbstoff für identisch mit der von Neale (Ann. **203**, 80) durch Behandeln von Paranitrotoluolsulfosäure mit Zinkstaub und Alkali erhaltenen Paraazotoluolsulfosäure. (Nach Bender und Gust. Schultz ist derselbe Azoxystilbendisulfosäure; s. oben). Auf die Orthnitrotoluolsulfosäure wirkt Soda unter gleichen Bedingungen nicht ein, wol auf die Metasäure, aber dabei entsteht kein Farbstoff (Bull. soc. Mulh. 1887, 99).

Dasselbe Verfahren schlägt A. Leonhardt in Mühlheim, Hessen, ein, um aus Paranitrotoluolsulfosäure eine condensirte Amidosulfosäure und aus dieser Azofarbstoffe darzustellen. (D. P. 38735). Wenn paranitrotoluolsulfosaures Natrium in wässriger Lösung mit Natronlauge digerirt wird, so entsteht unter intensiver Rotfärbung der Flüssigkeit ein wasserlösliches Condensationsproduct, welches ausgesalzen werden und als gelber Wollfarbstoff Verwendung finden kann. Dasselbe giebt durch Reduction in saurer oder alkalischer Lösung eine in Wasser schwer lösliche Amidosulfosäure, die nicht näher beschrieben wird. Diese giebt ein in Wasser schwer lösliches Diazoderivat, welches in Combination mit aromatischen Aminen und Phenolen, bezw. deren Sulfosäuren und Carbonsäuren stets die vegetabilische Faser ohne Beizmittel recht anfärbende Azofarbstoffe liefert. Man erhält so rote bis braunrote Farbstoffe mit Resorcin, Resorcylsäure, Orcin, Methylanilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Phenylendiamin, β-Naphtylamin und dessen Sulfosäuren und α-Naphtylaminsulfosäure. Gelbe bis orange Farbstoffe entstehen mit Phenol, dessen Sulfosäuren und Carbonsäuren, mit Anilin und Toluidin, während sich mit α-Naphtylamin, Benzylnaphtylamin, Dimethyl- und Diäthylnaphtylamin, α- und β-Naphtol und deren Sulfosäuren, Oxynaphtoësäuren und Amidonaphtoësäuren violete bis blaue Farbstoffe bilden.

C. Börsch macht Mitteilungen über einige neue Farbstoffe.

Rosazurin ist ein von den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. in den Handel gebrachter, Baumwolle ohne Beize färbender roter Azofarbstoff, der durch Combination von Tetrazodiphenoläther und β-Naphtylaminsulfosäure entsteht (s. oben S. 485). Derselbe hat also die Zusammensetzung



Anthracenbraun der Bad. Anilin- und Sodafabrik kommt als dunkelbraune Paste von 20 Proc. Trockengehalt in den Handel. Dasselbe giebt

mit Thonerdebeizen ein Rotbraun, mit Thonerde-, Eisen- und Bichromatbeize ein Dunkelbraun.

Geranium, ein spirituslöslicher Farbstoff des Farbwerks Friedrichsfeld, welcher auf Seide ein hübsches Rosa erzeugt und dreimal so ergiebig sein soll wie Rose bengale.

Deltapurpurin G u. 5B sind zwei neue von den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. dargestellte Benzidinfarbstoffe, die aus Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl und der sogen. Deltamonosulfosäure des β-Naphtylamins (die vierte isomere β-Naphtylaminsulfosäure) (D. P. 39926) entstehen.

Congo-Corinth und Congo-Corinth B sind ebenfalls Benzidinazofarbstoffe von nicht näher bekannten Zusammensetzungen.

Granat flüssig und Naphtorubin der Farbwerke Fr. Bayer & Co. sind zwei Wollenfarbstoffe aus einer neuen Naphtoldisulfosäure, von denen ersterer Orseille ersetzen soll. Naphtorubin färbt fast wie Carmin, jedoch etwas blauer. (Leipz. Monatsh. f. Textilind. 1887, 73, 124, 183; Chem. Ind. 1887, 309).

Wird das p-Tolyl-β-naphtylamin mit der Diazoverbindung der Azobenzoldisulfosäure combinirt, so entsteht nach dem D. P. 38425 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin ein Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt. Das p-Tolyl-β-naphtylamin wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Salzsäure von 20° B. versetzt. Sodann trägt man die äquivalente Menge Diazoazobenzoldisulfosäure ein, wobei sich die freie Säure des Farbstoffes bildet. Letztere wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Rückstand wird hierauf mit Sodalösung aufgenommen, die erhaltene Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen, wobei er sich in feinen Krystallblättchen abscheidet. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Die Farbenfabrik vorm. Brönner in Frankfurt a. M. (D. P. 36757) stellt einen orseilleroten Azofarbstoff durch Combination der nach dem D. P. 22547 [1]) erhaltenen schwer löslichen β-Naphtylaminmonosulfosäure mit p-Diazonitrobenzol dar. Die β-Naphtylaminmonosulfosäure ist diejenige, welche durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit verdünnten Säuren die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure giebt. Bei der Darstellung verfährt man wie folgt: 13·8 kg Nitranilin werden in 1500 l Wasser und 50 kg Salzsäure von 20 Proc. aufgelöst und mit 28 kg Natriumnitritlösung von 25 Proc. in die Diazoverbindung umgewandelt. Letztere lässt man in eine Auflösung von 24·5 β-naphtylaminsulfosaurem Natrium in 500 l Wasser einlaufen. Hierauf wird die Lösung einige Stunden umgerührt, wobei die Bildung des Farbstoffes erfolgt. Nach 24stündigem Stehen wird mit Soda neutralisirt, auf 80° angewärmt und mit heisser Kochsalzlösung ausgesalzen. Der Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 467.

Dahl und Co. in Barmen lassen zur Darstellung von Azofarbstoffen geschwefelte Naphtole auf Diazoverbindungen einwirken. (D. P. 35788.) Durch Erhitzen von 2 Mol. α- oder β-Naphtol mit 1 Mol. Schwefel auf 170 bis 180° entstehen unter Schwefelwasserstoffentwicklung geschwefelte Producte, Naphtolsulfide. Durch Zusatz der zur Bindung des Schwefelwasserstoffs nötigen Menge Bleioxyd wird der Process sehr beschleunigt. Mit β-Naphtol geht die Reaction glatter vor sich, als mit α-Naphtol. Die Schmelzen werden mit Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die α-Naphtolschmelze verflüssigt sich beim Erwärmen, die β-Naphtolschmelze muss vorher gemahlen werden.

Das α-Naphtolsulfid ist ein graues Pulver, das durch fractionirte Fällung aus Eisessiglösung weiss erhalten wird. Die Lösung in Natronlauge ist gelb und färbt sich an der Luft grün. In Alkohol ist es ziemlich löslich, aber aus der Lösung nicht krystallisirt zu erhalten. Das rohe β-Naphtolsulfid ist weiss, löst sich leicht in Natronlauge mit gelber Farbe. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Prismen und Täfelchen. Es schmilzt bei 214°. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $(C^{10}H^6OH)^2S$.

Die Naphtolsulfide verbinden sich in alkalischer Lösung auf 1 Molecül mit 1 Mol. Diazoverbindung zu Azofarbstoffen. Das α-Naphtolsulfid liefert braune bis braun-violete, das β-Naphtolsulfid orange bis blaurote Farbstoffe. Die wichtigsten Farbstoffe der Reihe leiten sich vom β-Naphtolsulfid ab, indem dies mit Diazobenzolparasulfosäure zu einem rot-orangen Farbstoff, mit α-Diazonaphtalinsulfosäure zu einem blauroten Farbstoff und mit β-Diazonaphtalinsulfosäure zu einem schön ponceauroten Farbstoff combinirt wird. Die Farbstoffe lösen sich verhältnismässig leichter, als die entsprechenden aus dem Naphtol erhaltenen; sie schlagen sich langsam auf Wolle nieder und widerstehen dem Waschen mit Seife.

Dahl & Co. in Barmen haben ein neues Thioparatoluidin entdeckt, das sie, wie das bekannte Thioparatoluidin zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden. Wenn zwei Molecüle Paratoluidin so lange mit einem Mol. Schwefel auf eine 170° übersteigende Temperatur erhitzt werden, als noch Schwefelwasserstoff entweicht (etwa 24 Stunden bei 100 kg), so entsteht in überwiegender Menge ein Thioparatoluidin, welches von dem durch Merz und Weith beschriebenen ganz verschieden ist. Unangegriffenes Toluidin wird mit Wasserdampf abgetrieben. Die Schmelze wird in conc. Salzsäure verteilt und dann in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das neue Thioparatoluidin als schwefelgelbes Pulver abscheidet, während das bekannte Thioparatoluidin und Verunreinigungen in Lösung bleiben.

Das neue Thioparatoluidin $(C^7H^6NH^2)^2S$ giebt mit Alkohol eine gelbe, stark fluorescirende Lösung, aus welcher es in goldglänzenden Schüppchen vom Schp. 175° auskrystallisirt. Aus der Lösung in ziemlich concentrirter Salzsäure scheidet sich beim Erkalten alsbald das salzsaure Salz aus, das beim Kochen mit Wasser in Base und Säure zerfällt.

Die zur Diazotirung nötige Menge salpetrigsauren Natrons entspricht

einer Amidogruppe, und die aus der Diazoverbindung des neuen Thioparatoluidins zu erhaltenden Azofarbstoffe sind demnach nicht Tetrazoderivate, wie die im Patent No. 34299 [1]) beschriebenen, sondern einfache Azoverbindungen. Von den in dem genannten Patent beschriebenen Farbstoffen sind die neuen durchaus verschieden; während z. B. das Thioparatoluidin von Merz und Weith mit β-Naphtol-A-Disulfosäure ein Ponceau liefert, färbt der entsprechende Azofarbstoff aus dem neuen Thioparatoluidin blaubordeauxrot.

Die Farbstoffe, welche mit den Monosulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine erhalten werden können, sind schwer löslich in Wasser, dagegen lösen sich die aus den Disulfosäuren ziemlich leicht. Sie zeigen, ebenso wie die Azofarbstoffe der anderen Thioparatoluidine, die Eigenschaft, beim Ausfärben nur langsam an die Wollfaser zu gehen und waschechte Farben darauf hervorzubringen. Die Diazoverbindung des neuen Thioparatoluidins liefert mit den α-Naphtolsulfosäuren braun bis braunviolet, mit der β-Naphtolsulfosäure scharlach bis blaurot färbende Azoverbindungen, mit Naphtylaminsulfosäuren schwer lösliche braune und orange Derivate. (D. P. 35790.)

Nach dem D. P. 38795 stellen Dahl und Co. in Barmen Thiobenzidin und Thiotolidin, sowie Azofarbstoffe mittelst derselben her. Durch Erhitzen von Benzidin oder Orthotolidin mit Schwefel auf 180 bis 200° entstehen unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung Thiobenzidin bezw. Thiotolidin. Man kocht die Masse mit Salzsäure aus, filtrirt von zurückbleibendem Harz, fällt mit Ammoniak und filtrirt heiss, wodurch die nahezu unlöslichen Thiobasen von noch vorhandenem Benzidin bezw. Tolidin getrennt werden. Jene sind gelbe Harze, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. In verdünnter Salzsäure sind sie löslich, fallen aber auf Zusatz von viel Salzsäure wieder aus. Die schwefelsauren Salze sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Ihre Zusammensetzung scheint derjenigen des Thicanilins analog zu sein, d. h. 2 Mol. Benzidin werden durch ein Atom Schwefel verbunden. Sie liefern mit salpetriger Säure Diazoverbindungen. Diese liefern mit Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren Azofarbstoffe, von denen die mit den Naphtylaminmonosulfosäuren technische Bedeutung haben. Der Azofarbstoff aus Thiobenzidin und Naphtionsäure färbt Wolle im alkalischen Bade blaustichig rot. Auch die β-Naphtylaminmonosulfosäure II und III (D. P. 29084) [2]) geben, besonders mit Diazothiotolidin, schön rote Baumwoll-Farbstoffe. Diese Azofarbstoffe sind im allgemeinen leichter löslich, als die entsprechenden aus Benzidin und Tolidin erhaltenen.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim, Hessen, stellen gelbe basische Azofarbstoffe aus diazotirtem Metanitranilin und Metaphenylendiamin dar (D. P. 37021). Aus Diazobenzol und Metaphenylendiamin wird bekanntlich der als Chrysoidin bezeichnete Farbstoff gewonnen. Ersetzt man nun den Diazokörper durch nitrirte Substitutionsproducte, so

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 421. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 439.

entstehen nitrirte Derivate von basischer Natur, die Seide, Wolle und Baumwolle gelb bezw. braun färben und welche unter dem Namen „Azophosphine“ zusammengefasst werden sollen; sie lösen sich in Wasser. Infolge der Anwesenheit einer Nitrogruppe werden die Salze durch grössere Mengen Wassers leicht zersetzt, weshalb der Lösung stets einige Tropfen Säure zugesetzt werden müssen. Die Sulfosäuren der Azophosphine entstehen durch directe Sulfurirung nur schwierig, leichter lässt sich ein Sulfoderivat erhalten durch Diazotirung der m-Nitranilinsulfosäure und Vereinigung des Productes mit Phenylendiamin.

Zur Herstellung der Farbstoffe werden m-Nitranilin, m-Nitroorthotoluidin, m-Nitroparatoluidin oder m-Nitroamidobenzoësäure diazotirt und dann mit m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin combinirt. Beispielsweise werden 13·8 kg Metanitranilin in 24 kg Salzsäure und 200 l Wasser gelöst und durch Zusatz einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit diazotirt. Das Reactionsproduct wird nach einigem Stehen mit einer wässerigen Lösung von 18 kg salzsaurem Metaphenylendiamin in 200 l Wasser vereinigt. Der Farbstoff entsteht sofort und wird durch Umlösen und Aussalzen gereinigt. Die Base des Farbstoffes lässt sich sowol durch langsames Erkalten der verdünnten wässerigen Lösung, als auch aus Sprit in Krystallen erhalten; ihr Schmelzpunkt liegt bei 204°. Saure Reductionsmittel entfärben die Farblösung unter Bildung von Polyaminen, welche mit Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, unbeständige rötliche Färbungen annehmen.

Nach Leopold Cassela & Co. in Frankfurt a. M. werden schwarzblaue Azofarbstoffe von wertvollen Eigenschaften erhalten, wenn Naphtolsulfosäuren mit denjenigen Diazoazonaphtalinsulfosäuren combinirt werden, welche durch Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäuren auf α-Naphtylamin und Diazotiren dieser Amidoazonaphtalinsulfosäuren entstehen. Die durch Sulfiren von Amidoazonaphtalin dargestellten Sulfosäuren lassen sich nicht mit gleichem Erfolg verwenden. Am besten verwendet man Naphtylamindisulfosäuren zur Diazotirung. Z. B. 35 kg α- oder β-naphtylamindisulfosaures Natrium in 300 l Wasser gelöst, werden mit 30 kg Salzsäure (21° B.) angesäuert und hierauf mit der Lösung von 7 kg Natriumnitrit unter Rühren versetzt. Man lässt dann die Lösung von 18 kg salzsaurem α-Naphtylamin in 500 l Wässer unter beständigem Rühren zufliessen. Das dunkelviolete Reactionsproduct scheidet sich sofort aus. Nach 12stündigem Stehen werden 12 kg Salzsäure und dann unter Kühlung wiederum 7 kg Natriumnitrit zugegeben. Die nach mehrstündigem Stehen fertig gebildete Diazoazoverbindung lässt man auf eine alkalisch gehaltene Lösung von 25 kg naphtolmonosulfosaurem oder 36 kg naphtoldisulfosaurem Natrium einwirken. Der entstandene Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt. (D. P. 39029). Die Wahl der Naphtylaminsulfosäure hat bedeutenden Einfluss auf den Verlauf der Reaction und ebensolchen auf die Löslichkeit bezw. auf die Färbeeigenschaften des Productes. Die isomeren α-Naphtylaminsulfosäuren

(Witt, Ber. **19**, 55), die β-Naphtylaminmonosulfosäuren der Patente No. 20760, 29084 und 22547 und die durch Reduction der Nitronaphtalinmonosulfosäuren erhaltenen Säuren liefern in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Producte. Die α-Naphtylamindisulfosäure, welche man durch Sulfiren von α-Naphtylamin- bezw. β-Naphtylaminmonosulfosäure erhält, die Trisulfosäure des Patents No. 22545, die β-Naphtylamindisulfosäure des Patents No. 35019 oder diejenigen Säuren, welche durch Umsetzen der beiden β-Naphtoldisulfosäuren und der β-Naphtoltrisulfosäure mit Ammoniak entstehen, sowie schliesslich die aus den Nitronaphtalindisulfosäuren gewonnenen Säuren führen zu Farbstoffen, die in verdünnter Schwefelsäure leichter löslich sind.

5. Saffranine, Induline, Methylenblau, Indol.

Die aus primären Aminen darstellbaren Saffranine lassen sich bekanntlich mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen umwandeln. Die Leipziger Anilinfabrik, Beyer & Kegel, giebt nun im D. P. 38310 an, dass bei der Combination dieser diazotirten Saffranine mit Naphtolsulfosäuren Farbstoffe entstehen, welche sich durch eine dunkelblaue, indigoartige Nüance auszeichnen. Dieselben entstehen besonders durch Vereinigung von α- oder β-Naphtolmonosulfosäuren oder α- oder β-Naphtoldisulfosäuren von R- und G-Salz mit den Diazoverbindungen folgender Saffranine:

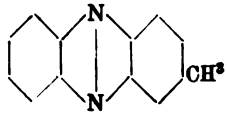
a) Saffranine, welche durch Oxydation eines Gemenges von 1 Molecül p-Phenylendiamin mit 2 Molecülen primärer Monamine entstehen, als sogenanntes Phenosaffranin (aus p-Phenylendiamin und Anilin), ferner das Saffranin aus p-Phenylendiamin, 1 Molecül Anilin und 1 Molecül o-Toluidin (an Stelle des o-Toluidins kann m-Toluidin, p-Toluidin oder eines der sechs bekannten Xylidine oder Cumidine treten, an Stelle von Anilin: o-Toluidin, p-Toluidin, m-Toluidin, eines der Xylidine oder Cumidine);

b) Saffranine, welche gebildet werden, wenn man das p-Phenylendiamin in a) durch p-Diamidotoluol oder p-Diamidoxylol ersetzt.

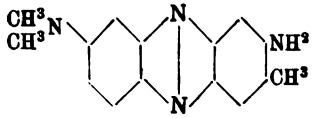
Die Combination der Bestandteile erfolgt in alkalischer Lösung. Es zeigt sich hierbei die Eigentümlichkeit, dass, obwol nach der Angabe von Nietzki und auch nach der angewendeten Menge Nitrit nur Monodiazosaffranin sich bilden kann, doch nicht nur ein Molecül, sondern auch zwei Molecüle der Naphtolsulfosäuren gebunden werden können, wobei jedesmal Farbstoffe entstehen. Die Farbstoffe eignen sich hauptsächlich zum Färben von Baumwolle und sind sehr echt.

Bernthsen und H. Schweitzer geben an, dass das von Witt entdeckte Toluylenrot bei der Behandlung mit Alkylnitriten in einen Farbstoff übergeht, welcher um eine Amidogruppe ärmer ist und mit dem Eurhodin Witt's grosse Aehnlichkeit zeigt. Dieser Farbstoff ist Dimethylamidotoluphenazin. Es wurde dieses Ergebnis bestätigt durch den Abbau des nicht methylirten Toluylenrots, welches durch Kochen des aus Paraphenylendiamin und Metatoluylendiamin bei gemeinsamer Oxydation ent-

stehenden Indaminfarbstoffes erhalten wurde. Dieser Farbstoff verliert bei der Behandlung mit Alkylnitriten beide Amidogruppen und geht in das bei 117 bis 117·5 schmelzende Merz'sche Methylphenazin über. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich die nebenstehende Constitution des Toluylenrots als Dimethyldiamidomethylphenazin (Ber. **19**, 2604; Chem. Ind. 1887, 108).

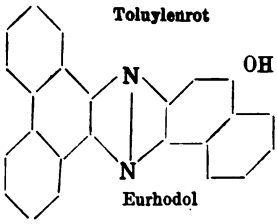


Methylphenazin

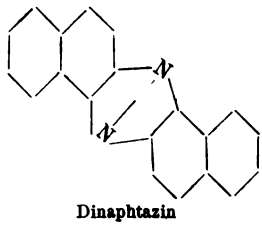


Toluylenrot

O. N. Witt hat das Natriumsalz der Diphenylennaphtazinsulfonsäure, welches von ihm früher aus den Zersetzungsproducten des Congorots erhalten worden war, mit Kalihydrat geschmolzen und dabei ein Eurhodol von nebenstehenden der Constitution erhalten. Dasselbe bildet rein gelbe wollige Nadeln, welche sich in Schwefelsäure mit reinblauer Farbe lösen. Bei Wasserzusatz fällt das einfach saure Salz in carminroten krystallinischen Flocken nieder. Die von dem Verf. ebenfalls dargestellten analogen Derivate des Naphtochinons verhalten sich ganz ähnlich. Das diesen letzteren zu Grunde liegende symmetrische Dinaphtazin von beistehender Formel wurde ebenfalls aus β-Naphtochinon und Orthonaphtylendiamin bereitet und erwies sich als identisch mit der von Laurent entdeckten, von Döbr und Klobukowski für das α-Azonaphtalin gehaltenen Naphtase, der somit die oben angegebene Constitution zukommt (Ber. **19**, 2791; Chem. Ind. 1887, 108).

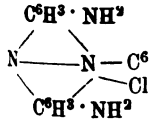


Eurhodol

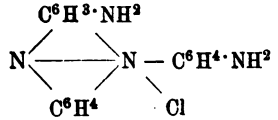


Dinaphtazin

A. Bernthsen (Ber. **19**, 2690) kommt für das Safranin zu der Formel



Witt (Ber. **19**, 3121) hält folgende Safraninformel für die richtige:



Dahl & Co. in Barmen stellen wasserlösliche basische Induline dar. Durch Einwirkung von Anilin und dessen Homologen auf Amidoazobenzol, Phenylamidoazobenzol u. s. f. entstehen bekanntlich blaue, spirituslösliche Farbstoffe, sogenannte Induline, welche teils als solche, teils als wasserlösliche Sulfosäuren in der Wollfärberei Anwendung finden, zum Färben von Baumwolle aber ganz unbrauchbar sind. Wasserlösliche basische Farbstoffe der Indulingruppe erhält man, wenn anstatt des Anilins Diamidoderivate des Benzols mit Amidoazoverbindungen desselben zusammengeschmolzen werden. Zur Darstellung der neuen indulinartigen Farbstoffe schmilzt man gleiche Teile eines Diamidoderivats des Benzols, Toluols oder Xylols

und des salzsauren Salzes einer Amidoazoverbindung derselben zusammen und hält ungefähr 3 Stunden lang auf einer Temperatur von 180°; ähnlich wie beim bekannten Indulinprocess beachtet man den Verlauf der Reaction durch häufiges Probeziehen und unterbricht dieselbe, sobald der gewünschte Farbton erreicht ist. Hierauf versetzt man mit Natronlauge, bläst die beim Process entstandenen flüchtigen Producte durch Wasserdampf ab und wäscht nachher vollständig mit Wasser aus. Das schwarze Harz wird in der eben hinreichenden Menge Salzsäure gelöst, abfiltrirt, der gelöste Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, durch Umlösen gereinigt, wieder ausgefällt, gepresst und getrocknet.

Es können die Diamine des Benzols, Toluols und Xylols, die Amidoazoderivate derselben, ferner anstatt der letzteren Dimethyl-, Diäthyl-, Phenyl- und Tolylamidoazoverbindungen der genannten Kohlenwasserstoffe und die unter den Namen Tropäolin D und Tropäolin OO bekannten Salze der Sulfosäuren des Dimethyl- und Phenylamidoazobenzols, sowie Chrysoidin und Bismarckbraun zur Gewinnung wasserlöslicher Induline dienen.

Technisch wichtig sind besonders die durch die Einwirkung der Paradiamine auf salzsaures Amidoazobenzol oder Amidoazotoluol entstehenden Farbstoffe, da sie wesentlich lichtechter sind und blauere Nuancen liefern, als die mit Metadiaminen dargestellten.

Setzt man zu der wässerigen Lösung eines wasserlöslichen Indulins ein Oxydationsmittel, z. B. chromsaures Kali, so entsteht beim Erwärmen ein dunkler, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Diese Eigenschaft, durch Oxydationsmittel dunkler und unlöslich zu werden, kann benutzt werden, den auf der Faser erzielten Farben bei tieferem Ton vollständige Waschechtheit zu geben. Die mit 2 bis 3 Proc. Farbstoff gefärbte Woll-, Baumwoll- oder Leinenwaare wird durch ein etwa 60° warmes, 5 bis 7 Proc. vom Gewicht der Waare chromsaures Kali enthaltendes Bad gezogen und gewaschen. Ferricyankalium, chlorsaures Kali und Eisenchlorid geben gleich gute Resultate.

Mühlhäuser berichtet über die Fabrikation von Methylenblau. Zwei Methoden sind technisch in Anwendung: 1. die von Caro (1876), wonach Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart der nötigen Menge Schwefelwasserstoff in saurer Lösung oxydirt wird; 2. die von Oehler (1882), wonach die bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrosodimethylanilin in stark schwefelsaurer Lösung entstehende Base oxydirt wird. Zur Herstellung der Rohbase sind zunächst 3 Holzbütten mit Rührwerk, Deckel und Gasabzug erforderlich. Unter diesen Rohfarbebütten stehen die sog. Zinkfarbebütten, deren jede ein grosses, zur Aufnahme der Rohfarbe dienendes Kastenfilter trägt, durch welche das Filtrat in die Bütten läuft. Ferner sind nötig zum Reinigen der rohen Farbe: 2 Bütten zum Anwässern der Rohfarbe, 2 andere Bütten zur Aufnahme der Filtrate, aus denen der gefällte Farbstoff im vorgelegten Filter gesammelt und von der dann nicht weiter verwendbaren Brühe getrennt wird. Alle Bütten haben etwa 3000 l Inhalt.

Zur Darstellung der Nitrosodimethylanilinlösung wird eine salzsaure

Dimethylanilinlösung (etwa 10 kg Base in 1200 l Wasser und der nötigen Menge Säure) und eine Lösung von 6·6 kg Natriumnitrit in 150 kg Wasser hergestellt. Letztere lässt man durch eine bleierne Trichterröhre, die auf dem Boden der Rohfarbenbütte mündet, innerhalb 2 Stunden einfliessen, wobei die Temp. 8 bis 9°, am Schluss nicht über 12° betragen soll. Nach dem Nitrosiren erhält jede Bütte noch 2 Ballon Schwefelsäure. Nun folgt das Einleiten von aus frischem Sodaschlamm entwickelten Schwefelwasserstoff. Die Lösung enthält dann im wesentlichen salzsaures Amidodimethylanilin und geringe Mengen einer geschwefelten Base, ferner Schwefelmilch und den Rückstand vom Sodaschlamme neben etwas unangegriffenem Sulfid.

Die Oxydation erfolgt durch Eisenchlorid von 1·16 bis 1·17 Vol. Gew. (20 bis 21 Proc. Fe^2Cl^6). Man setzt davon zu, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz verschwunden ist. Die Farbe der Brühe ist dann tiefblau, nicht mehr blaurot. Zur Aussalzung des Farbstoffes trägt man dann 180 kg Steinsalz ein und schliesslich noch 25 kg Chlorzinklösung von 1·5 spec. Gew. Dann wird durch ein doppeltes Wollfilter filtrirt.

Das Filtrat wird durch Zusatz von Zinkstaub und Eisenchlorid auf die sog. Zinkfarbe verarbeitet. Die Fällung (Methylenblau, Sodarückstand, Schwefel und Steinsalzrückstand) wird mit Wasser von 24°, dem etwas Eisenchlorid zugesetzt ist, angerührt, die Farbbrühe decantirt und filtrirt, das Filtrat wieder völlig ausgesalzen. Man macht 3 bis 4 solcher Auszüge. Die Rückstände werden nochmals mit Salzsäure aufgeschlossen. Die Zinkfarbe wird mit kaltem Wasser angerührt und ebenso behandelt.

Man unterscheidet Reinfarbe, Zinkfarbe und Kochfarbe, die entweder gemischt oder für sich allein derart verarbeitet werden, dass man sie mit soviel Wasser versetzt, bis nicht allein Salz sich löst, sondern auch Farbstoff sich zu lösen beginnt, d. h. bis in die Lösung getauchtes Filtrirpapier schwach blau gefärbt wird. Der Teig wird dann durch Filtrirbeutel filtrirt, in starke Baumwolltücher geschlagen und unter der Spindelpresse ausgepresst. Die Presskuchen werden bei etwa 60° getrocknet. Der dann in einer Kugelmühle zerkleinerte Farbstoff bildet ein bronzefarbenes Pulver.

Bei dem zweiten Verfahren benutzt man emaillirte mit Rührwerk und Kühlmantel versehene eiserne Kessel von 400 l Inhalt, Schwefelungskessel von 1500 l Inhalt mit Kühlmantel, Gasabzug, Manometer und Deckel mit Mannloch, ferner Klärbütte mit Kasten, Filter und untergestelltem Oxydationsbottich, schliesslich einen Umlösebottich und Füllbottich mit Filterkasten.

Zur Nitrosirung werden in jedem Kessel 10 kg Methylanilin und 75 kg Schwefelsäure von 25° B. mit Eis auf 6—8° gekühlt und mit 6·25 kg Natriumnitrit versetzt. Die Temp. soll 12° nicht übersteigen. Dann werden 175 kg Schwefelsäure von 60° B. zugesetzt, und die Mischung wird in den Schwefelungskessel übergeführt. Hier werden bei 20—25° allmälig 100 kg trockenes Schwefelzink eingetragen. Nach Verschluss des Kessels wird bei 39—40° das Ende der Reaction herbeigeführt, welches an der roten Farbe der Lösung kenntlich ist. Nach 12stündiger Ruhe in

der Klärbütte wird filtrirt, mit etwas Schwefelsäure aufgekocht, nochmals filtrirt und mit Eisenchlorid, wie oben beschrieben, oxydirt. Der ausgesalzene Farbstoff wird durch Umlösen gereinigt und wie oben fertig gestellt (Dingl. **262**, 371).

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. stellen aus Methylenblau oder Aethylenblau grüne Farbstoffe dar. (D. P. 38979.) Wenn man eine angesäuerte Lösung von 1 Tl. Methylenblau in 100 Tln. Wasser mit einer Lösung von 0·8 Tln. Natriumnitrit behandelt, so bildet sich allmälig ein grüner Farbstoff. Sobald die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat, wird der Farbstoff ausgesalzen. Man reinigt denselben durch Umlösen. Der durch Umlösen gereinigte Farbstoff bildet ein dunkelbraunes Pulver, ist in Wasser leicht löslich, färbt Seide oder mit Tannin gebeizte Baumwolle blaugrün, dagegen nicht Wolle. Beim Zeugdruck wird er wie Methylenblau verwendet. Die Reaction vollendet sich rascher durch Erwärmen, die Ausbeute wird aber dadurch verringert. Ebenso wird die Reaction durch Zusatz von Salpetersäure beschleunigt.

Wenn aromatische Diamine und Monamine gemeinschaftlich oxydirt werden, so entstehen wenig beständige Farbstoffe. Findet diese Oxydation aber in Gegenwart von Natriumthiosulfat oder Thioschwefelsäure statt, so werden nach dem D. P. 38973 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M., lichtechte blaue schwefelhaltige Farbstoffe gebildet. Dieselben entstehen auch, wenn die durch gemeinschaftliche Oxydation unsymmetrisch dialkylirter Paradiamine, wie $C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)^2\\NH^2\end{cases}$ und Monamine entstehenden Farbstoffe oder deren Leukoverbindungen mit Natriumthiosulfat und einem Oxydationsmittel behandelt werden.

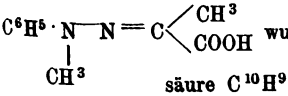
Beispiel. 12 kg Dimethylanilin werden in 40 l Wasser und 65 kg Salzsäure (conc.) gelöst, und es wird diese Lösung dann zunächst versetzt mit 7·1 kg Natriumnitrit, darauf mit ca. 20 kg Zink. Es empfiehlt sich, von dem Zink so viel anzuwenden, dass alle freie Salzsäure verbraucht wird. Man erkennt dies daran, dass eine Probe auf weiteren Zusatz von Zink nicht mehr Wasserstoff entwickelt. Die so erhaltene Lösung, welche neben Chlorzink das salzsaure Salz des Dimethylparaphenylendiamins $C^6H^4\begin{cases}N(CH^3)^2\\NH^2\end{cases}$ enthält, wird mit Wasser auf etwa 500 l verdünnt und darauf mit 13 kg salzsaurem Anilin und 25 kg unterschwefligsaurem Natron versetzt. Dann lässt man eine gesättigte Lösung von 12·5 kg Kaliumdichromat (oder die entsprechende Menge eines anderen Oxydationsmittels) zufliessen. Nachdem man etwa 2 Stunden lang gekocht hat, setzt man soviel Schwefelsäure (ca. 50 kg) zu, dass das Chromoxyd und die Alkalien dadurch gebunden werden, und erhitzt noch so lange, bis die entstehende schweflige Säure verjagt ist. Hierbei wird der gebildete Chromlack zersetzt, und die Lösung enthält jetzt reichliche Mengen der Leukoverbindung des Farbstoffes. Um diese Leukoverbindung zu oxydiren, fügt man so viel eines geeigneten Oxydations-

mittels, am besten ca. 7·5 kg neutrales chromsaures Natrium zu, bis eine mit Kochsalz versetzte und filtrirte Probe auf weiteren Zusatz des Oxydationsmittels keine blaue Färbung bezw. Fällung mehr erzeugt. Der entstandene Farbstoff wird als Chlorzinkdoppelverbindung aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. Er bildet ein in Wasser lösliches blaues Pulver und erzeugt auf der Textilfaser eine rötlichblaue Nüance. Wenn Dimethylparaphenylendiamin mit salzsaurem Dimethylanilin und Natriumthiosulfat zusammengebracht und oxydirt wird, so erhält man ein dunkelblaues Pulver, welches die Textilfaser grünlich-blau färbt.

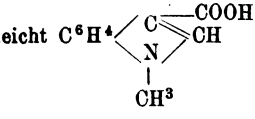
Bei diesem Verfahren kann man das Dimethylparaphenylendiamin ersetzen durch die Paraamidoderivate des Methyläthylanilins, Diäthylanilins, Dimethylorthotoluidins, Methyläthylorthotoluidins und Diäthylorthotoluidins, ferner an Stelle von salzsaurem Dimethylanilin die salzsauren Salze von Anilin, Orthotoluidin oder deren Methyl- oder Aethylderivaten verwenden. Blaue Farbstoffe erhält man, indem man eine wässerige Lösung von Dimethylphenylengrün mit Zinkstaub versetzt, die so erhaltene Lösung der Leukobase successive mit Natriumthiosulfat und Kaliumdichromat versetzt, dann kocht, die gebildete Leukobase mit Chromat oxydirt und den Farbstoff aussalzt. Der Farbstoff färbt grünlicbblau. Hierbei kann man das Dimethylphenylengrün durch die beiden analog constituirten Verbindungen ersetzen, welche bei gemeinschaftlicher Oxydation von Diäthylanilin und Diäthylparaphenylendiamin einerseits und von Diäthylanilin und Dimethylparaphenylendiamin (oder Dimethylanilin und Diäthylparaphenylendiamin) andererseits entstehen.

Nach Untersuchungen von E. Fischer und O. Hess (Ber. **17**, 559) werden die Verbindungen der secundären aromatischen Hydrazine mit der Brenztraubensäure durch Erhitzen mit Salzsäure unter Abgabe von Ammoniak in Carbonsäuren der alkylirten Indole verwandelt.

Aus der Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure



wurde auf diese Weise die Methylindolcarbonsäure $C^{10}H^9NO^2$, vielleicht



, erhalten.

Die Reaction schien auf die secundären Hydrazine und die Brenztraubensäure beschränkt. Durch Anwendung bestimmter Ammoniak entziehender Mittel, nämlich Chlorwasserstoffgas, conc. Schwefelsäure von 66° B., conc. Phosphorsäure von 1·4 spec. Gew., besonders aber Metallchloriden, wie Zinkchlorid, Zinnchlorür, wird die Reaction indess zu einer allgemeinen. Dies wird in dem D. P. 38784 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. näher ausgeführt. Die primären und secundären aromatischen Hydrazine vereinigen sich unter Wasseraustritt mit Ketonen und Aldehyden. Vermischt man nun Acetonphenylhydrazin $C^6H^4 \cdot N^2H \cdot C(CH^3)^2$

mit der vier- bis fünffachen Menge festen Chlorzinks und erhitzt auf 170 bis 180°, so schmilzt alsbald die Masse und färbt sich dunkel. Dieselbe wird zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf destillirt. Es hat sich unter Ammoniak-Abspaltung Methylketol, $C^6H^4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C\cdot CH^3$, gebildet (s. Baeyer und Jackson Ber. **13**, 187.)

Aus Acetonmethylphenylhydrazin, $C^6H^5\cdot N(CH^3)\cdot N{=}C(CH^3)^2$, entsteht in gleicher Weise Dimethylindol $C^6H^4\langle{}^{C\cdot CH^3}_{NH}\rangle C\cdot CH^3$, ein Körper vom Schmelzp. 56°.

Propylidenphenylhydrazin, $C^6H^5\cdot N^2H\cdot CH\cdot C^2H^5$ giebt bei Behandlung mit Chlorzink unter Ammoniakabspaltung Scatol, $C^6H^4\langle{}^{C\cdot CH^3}_{NH}\rangle CH$.

In derselben Weise verläuft die Indolbildung bei den Verbindungen der Hydrazine mit den aromatischen Ketonen.

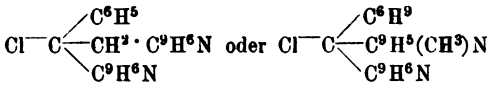
Aus Acetophenonphenylhydrazin und Chlorzink bei 170° entsteht Phenylindol $C^6H^4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C\cdot C^6H^5$ vom Schmelzp. 185°, aus Acetophenonmethylphenylhydrazin das Phenylmethylindol $C^6H^4\langle{}^{CH}_{N\cdot CH^3}\rangle C\cdot C^6H^5$ vom Schmelzp. 100°; aus Desoxybenzoinphenylhydrazin, sowol beim Erhitzen mit Chlorzink als auch durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure, das Diphenylindol, $C^6H^4\langle{}^{C\cdot C^6H^5}_{NH}\rangle C\cdot C^6H^5$ vom Schmelzp. 123°. Durch minutenlanges Erhitzen von Aceton-β-Naphtylhydrazin mit Chlorzink auf 170° und Behandeln der Schmelze mit Wasser erhält man ein dunkles Oel, aus welchem durch Destillation im Vacuum das Methyl-β-Naphtindol als wenig gefärbtes Oel gewonnen wird. Wenn Phenylhydrazinlävulinsäure mit Chlorzink auf 120 bis 130° erhitzt wird, so bildet sich hauptsächlich Methylindolessigsäure, die bei 190° Kohlensäure abspaltet und in ein dem oben erwähnten isomeres Dimethylindol, Schmelzp. 108°, übergeht. Aehnlich verhalten sich die Verbindungen des Phenylhydrazins mit der Brenztraubensäure und deren Ester. Aus dem Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester (Ber. **16**, 2243) wurde zunächst der Indolcarbonsäureester, aus diesem die Carbonsäure und aus letzterer durch Erhitzen auf über 220° Indol hergestellt. In derselben Weise kann der Acetessigester für die Indolsynthese benutzt werden.

Diese und noch eine Anzahl anderer Synthesen von Indolderivaten sind von E. Fischer ausführlich in Ber. **19**, 1563 mitgeteilt worden.

A. W. Hofmann hat die Bildung der von E. Jacobsen dargestellten Chinolinrots[1]) näher untersucht und festgestellt, dass das Isochinolin dabei

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 497; **6**, 458.

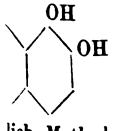
zugegen sein muss. Zur Darstellung werden 100 g Steinkohlenteerchinolin mit 25 g Chlorzink und 40 g Benzotrichlorid auf 120 bis 130° erwärmt. Die Reactionsmasse wird mit Kalkmilch versetzt und das überschüssige Chinolin mit Wasserdampf abdestillirt. Der Rückstand wird filtrirt, und aus dem Filtrat krystallisirt nach Zusatz von Salzsäure der Farbstoff. Die Ausbeute beträgt nur 10 Proc. des angewendeten Chinolins. Das wiedergewonnene Chinolin giebt die Farbstoffreaction nicht mehr. Zu dieser Reaction ist nun nicht, wie J. gemeint hat, Chinaldin erforderlich, sondern neben diesem Isochinolin. Eine Mischung von Isochinolin, Chinaldin, Benzotrichlorid und Chlorzink lieferte eine wesentlich höhere Ausbeute an Chinolinrot. Dies hat die Zusammensetzung $C^{26}H^{19}N^2Cl$ und ist vielleicht dem Bittermandelgrün ähnlich constituirt:



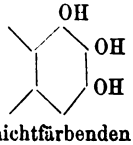
Die Eigenschaften des Chinolinrots passen allerdings nicht recht zu dieser Formel. Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht Benzylmercaptan und eine Base $C^{19}H^{14}N^2$, durch Spaltung mittelst Salzsäure Benzaldehyd und chinolinartige Flüssigkeiten. Durch Destillation mit Zinkstaub entsteht eine Base $C^{17}H^{15}N$.

6. Alizarin.

C. Liebermann hat die von ihm und seinen Schülern ausgeführten Versuche über die Färbeeigenschaften und die Synthesen der Oxyanthrachinone zusammengestellt (Ann. **240**, 245). Es hat sich herausgestellt, dass die zahlreichen schon bekannten und von L. und seinen Schülern dargestellten Di-, Tri-, etc. Oxyanthrachinoline nur dann färbende Eigenschaften haben, wenn zwei Hydroxylgruppen die Ortho- oder Alizarinstellung:



einnehmen. Auch auf die grosse Zahl von Homologen, namentlich Methylabkömmlingen, lässt sich diese Regel anwenden. Einerseits zeigen die Alizarinabkömmlinge dieselben Farbnüancen mit oxydischen Beizen, andererseits die Anthragallole:



Ferner treten Färbeeigenschaften auf, wenn in einem nichtfärbenden Oxyanthrachinon eine Carboxylgruppe in die Ortho- (Alizarin-) stellung zu einem der vorhandenen Hydroxyle tritt. Dies ist z. B. beim Munjistin (Xanthopurpurincarbonsäure) der Fall.

Die Synthesen der Oxyanthrachinone wurden zumeist nach der sogen. Rufireaction, durch Wasserentziehung aus 2 Mol. Oxybenzoesäuren mittelst

conc. Schwefelsäure, ausgeführt. Sehr leicht bildet sich die Rufigallussäure aus Gallussäure; auch die Dioxybenzoesäure, deren beide Hydroxylgruppen in Metastellung zur Carboxylgruppe sich befinden, gewährt diese Reaction und führt zum Anthrachryson. Von den Monooxybenzoesäuren condensiren sich die Para- und Orthosäure nicht, sondern nur die Metaoxybenzoesäure; letztere liefert leicht Dioxyanthrachinon, wobei die drei Isomeren Anthraflavinsäure, Anthrarufin und Benzdioxyanthrachinon gleichzeitig entstehen. Es wurden nun Condensationen von Metaoxybenzoesäure mit Benzoesäure (zu Monooxyanthrachinonen), der symmetrischen Dioxybenzoesäure mit Benzoesäure (zu Xanthopurpurin), derselben Säuren mit Gallussäure (zu Tetra- und Pentaoxyanthrachinonen), ferner der methylirten Producte ausgeführt. Die verschiedenen bei diesen Reactionen entstehenden Oxyanthrachinone liessen sich durch Ueberführung derselben in die Acetylverbindungen und Behandlung der letzteren mit Alkohol und anderen Lösungsmitteln gut von einander trennen.

Liechti und Suida haben ihre Studien über das Alizarinrot[1]) fortgesetzt. Es stellt sich heraus, dass dasselbe ein Kalk-Thonerde-Alizarat ist. Für das ungeseifte Alizarinrot geben die Verf. die Zusammensetzung $Al^2O^3 \cdot CaO \cdot (C^{14}H^6O^3)^3 \cdot H^2O$. Beim Oelen mit Türkischrotöl nehmen die Alizarinlacke Oxyfettsäuren auf. Die Wirkung des Seifens beruht nach den Verf. (wie auch Persoz angegeben hat) darin, dass aus der Seife Fettsäuren eintreten und dafür Thonerde frei wird (Mitt. Oest. techn. Gew. Mus. 1885. No. 2, 3, 4).

Es ist bisher noch nicht gelungen, ein trockenes Präparat von Alizarin darzustellen, welches sich ohne weiteres vor der Anwendung in der Farbentechnik wieder *en pâte* verwandelt. Man ist genötigt, das trockene Alizarin durch Auflösen in kaustischem Natron, Fällen mit Säuren, Filtriren, Auswaschen und Titriren des Gehaltes an Farbstoff in Alizarin *en pâte* von dem allgemein üblichen 20 Proc. Gehalt an trockenem Farbstoff wieder umzuwandeln.

L. Heffter in Moskau hat sich nun bemüht, ein trocknes, leicht in Pastenform umzuwandelndes Alizarin darzustellen. (D. P. 36289). Man nimmt 20—30proc. Alizarin *en pâte*, wie es nach dem Aussüssen aus der Filterpresse kommt, und neutralisirt noch vorhandene Säure mit Alkali, bis der gelbe Stich in's Bräunliche übergeht. Alsdann fügt man Essigsäure bis zum Wiedererscheinen der gelben Farbe des Alizarins hinzu und noch 2 bis 8 pCt. (auf das Gewicht des trockenen 10 proc. Alizarins berechnet) eines in Wasser löslichen Salzes, z. B. Chlornatrium. Die Wirkung beginnt schon, wenn 2 Proc. dieser fremden Bestandteile in trockenem Alizarin enthalten sind; sie ist vollständig bei 8 Proc. Sobald Essigsäure und diese Salze dem Alizarin zugefügt worden sind, wird letzteres eine viel dickere Paste, als es war. In diesem Zustande wird es am besten bei nicht über

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 427.

70° C. getrocknet. Das so getrocknete Alizarin, eine sehr leichte, poröse Masse bildend, hat die Eigenschaft, von selbst, ohne gepulvert zu sein, mit Wasser benetzt zu Brei zu zerfallen und ist so direct zum Färben oder Drucken zu gebrauchen. Die nach diesem Verfahren getrockneten Stücke geben ausserdem, mit Stärke und Wasser direct angeteigt und dann gekocht, dieselben Dampf-Alizarinfarben, welche Alizarin *en pâte* liefert.

Dr. C. Leverkus u. Söhne in Leverkusen bei Köln stellen pulveriges, leicht in eine Paste verwandelbares Alizarin folgendermaassen her: Man vermischt 100 kg 20procentiges Alizarin mit 4 kg Glycerin, das mit seinem dreifachen Gewicht warmen Wassers verdünnt ist, wodurch die Masse äusserst voluminös wird. Man trocknet das so erhaltene Gemisch vorsichtig bei niedriger Temperatur in Dampftrockenöfen und mahlt dasselbe nachher auf Kollergang oder Farbmühle. Das so erhaltene Alizarin zergeht beim Anmachen mit Wasser zu einem Brei, der nach vorherigem Sieben sofort zum Färben und Drucken verwendbar ist und dieselbe Färbkraft hat wie Alizarin in Pastenform. An Stelle von Glycerin lassen sich Syrup und Melasse verwenden. Isopurpurin, Flavopurpurin werden ebenso wie Alizarin behandelt. (D. P. 38454.)

Statistik.

Production an Farbenerden im Deutschen Reich.	als Hauptproduct (in Werken)	als Nebenproduct (in Werken)	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
Im Jahre 1885	1	3	518·234	81 472
Im Jahre 1884	—	—	492·536	76 182

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Teer aller Art	307 190	91 649	358 434	174 475
„ Asphalt, Asphaltplatten, Röhren aus Asphalt und Kies	194 934	124 416	157 083	126 152
„ Anilin und anderen Uebergangsproducten zu den Teerfarben, anderw. nicht genannt	2 755	16 826	4 290	17 132
„ Anilinfarben und anderen Teerfarbstoffen, anderw. nicht genannt	5 039	57 004	4 335	46 456
„ Bleiweiss und Zinkweiss . . .	25 540	150 639	32 352	163 301
„ Farbholz (Blauholz, Gelbholz, Rothholz	572 450	93 854	601 295	96 638
„ Indigo	14 919	4 948	19 686	6 185
„ Farbholzextracten	52 132	11 867	49 536	12 001

XLI. Gespinnstfasern, Bleichen, Färben, Drucken.

1. Allgemeines.

Vial in Marseille entfernt das Gummi von Gräsern und anderen Pflanzen nach dem Engl. P. 10936 in folgender Weise: Roher Flachs, Chinagras und andere vegetabilische Textilfasern werden erst mit Olein oder einer Fettsäure in flüssigem Zustand imprägnirt und kommen dann in ein Bad von Soda oder kaustischem Alkali, welches bis nahe zum Sieden erhitzt wird. Dadurch gehen die Pectinstoffe in ihre Alkaliverbindungen über. Die Faserstoffe werden dann mit schwach angesäuertem und reinem Wasser gewaschen. Aus den Lösungen können die fetten Säuren und die Pectose abgeschieden werden.

Ein Verfahren von Hosemann und Fiegel in Berlin zur Isolirung und Präparirung von Gespinnstfasern besteht darin, dass die Pflanzenteile etwa 24 Stunden lang der Einwirkuag einer durch Extraction von tierischem Magen erhaltenen sauren oder alkalischen Pepsin- und Pankreatinlösung ausgesetzt werden. (D. P. 36781.)

Gebr. Bielefeld in Paris und Karlsruhe haben ein Verfahren zur Trennung und Wiedergewinnung tierischer Fasern, welche mit Pflanzenfasern verunreinigt sind, angegeben. Die tierischen Fasern werden danach entweder mit gasförmiger Fluorwasserstoffsäure oder mit einer wässrigen ca. 70° C heissen Lösung derselben behandelt. (D. P. 36784.)

Künstliche Seide will Hilaire de Chardonnet in Besançon herstellen, indem man eine collodiumähnliche Flüssigkeit durch Auflösung von 100 g Pyroxylin, 10 g eines reducirenden Metallchlorürs wie Eisen-, Chrom-, Mangan- oder Zinnchlorür und 0·2 g einer oxydirbaren, organischen Base wie Chinin, Anilin, Rosanilin, Nicotin u. s. w. (!) in einer Mischung von Aether und Alkohol unter Zusatz eines löslichen Farbstoffes erzeugt, die heisse Flüssigkeit durch feine Röhrchen in eine kalte Erstarrungsflüssigkeit (Wasser) austreten lässt und den erst äusserlich erstarrten Faden ausserhalb der Erstarrungsflüssigkeit an der Luft noch dünner auszieht, worauf die vollständige Erstarrung und Trocknung eintritt. (D. P. 38368.)

Conserviren von Nutzholz. Von G. Mancion in Rom. (Engl. P. 5994/1886.) Das Holz wird zunächst in einem geschlossenen Gefässe der Einwirkung von unter niedrigem Druck stehendem Dampfe ausgesetzt, so dass es aufschwillt und ein Raum zur Aufnahme der folgenden Stoffe geschaffen wird: 156 g Arsensäure, 3600 g Carbolsäure und 100 l Wasser. Die Mischung wird alkalisch gemacht und wirkt nach Einführung in den Cylinder $^1/_2$ Stunde lang unter einem Druck von 10 Atm. auf das Holz. Die Flüssigkeit wird dann abgezogen und ersetzt durch eine Lösung von 10·5 kg Eisenvitriol in 1000 l Wasser. Für 1 cbcm Holz sind etwa 50 g Arsensäure, 1280 g Carbolsäure und 3498 g Eisensulfat erforderlich.

2. Bleichen.

Eug. Hermite in Paris hat ein Bleichverfahren angegeben, nach welchem eine Lösung von Chlormagnesium der Elektrolyse unterworfen wird. Das zu bleichende Gut wird entweder direct in das elektrolytische Bad gebracht, oder erst nach vollendeter Elektrolyse mit der elektrolysirten Flüssigkeit behandelt. In letzterem Falle wird die Flüssigkeit nach erfolgter Bleichung immer von neuem elektrolysirt. (D. P. 35549.) Die Elektrolyse der Chloralkalien ist schon früher zum Bleichen benutzt worden.[1])

Leblois, Piceni & Co. in St. Aubin-Jouxte-Boulleng unterziehen die Baumwollfaser vor dem Bleichen einer vorbereitenden Operation, indem dieselbe im Zustande von gekratzten, gestreckten oder gekämmten Bändern einem aus Quillaja saponaria, Oxalsäure und Wasser bestehenden Bade ausgesetzt wird. (D. P. 36962.)

Nach Heinr. Wächter in Bielefeld (D. P. 36752) erhält das aus Chlorkalk- und Sodalösung bestehende Bleichbad einen geringen Zusatz von Glycerin, wodurch eine höhere Weisse des zu bleichenden Stoffes erzielt werden soll; ferner sollen die Fasern dadurch weniger angegriffen und das Entfernen des Chlorkalkes mittelst Säuren unnötig werden.

Ein von Chr. P. Andersen in Kopenhagen angegebenes Waschmittel besteht aus einer Mischung von Seife, Quillajarinde und Haematein, welche mit Wasser zu einer dicken Masse eingekocht und dann in Formen gegossen wird. (D. P. 36043).

3. Färben, Drucken und Beizen.

Armand Müller-Jacobs in New-York hat ein Verfahren zur Darstellung benzollöslicher Farbstoffe angegeben. Die durch Metallsalze aus Harzseifen gefällten Niederschläge besitzen ein starkes Absorptionsvermögen für Farbstoffe, besonders Teerfarbstoffe basischen Charakters. Diese gefärbten Niederschläge lösen sich leicht in Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Oel, Firnissen, Kautschuklösungen u. s. w. Als Beispiel wird folgendes angegeben: 30 Pfd. Colophonium werden in einem eisernen Kessel mit Doppelwandung für Dampf mit 200 Pfd. Wasser, 10 Pfd. krystallisirter Soda und 3 Pfd. Natronhydrat so lange gekocht, bis klare, schäumende Lösung eingetreten ist. Die Seife wird in eine Butte mit Rührvorrichtung abgezogen und nochmals mit 100 Pfd. kaltem Wasser verdünnt. Darauf giebt man eine Lösung von 1 bis 5 Pfd. irgend einer Teerfarbe zu. Dann wird der Flüssigkeit in kleinen Portionen die Metallsalzlösung zugesetzt, bis der seifige Schaum verschwindet und die Masse dicklich geworden ist. Von Thonerdesulfat beispielsweise werden hierzu ca. 7½ Pfd., von Zinksulfat ca. 10 Pfd. gebraucht. Der erhaltene, intensiv gefärbte Niederschlag wird ausgewaschen und nun direct als Paste (in welcher

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 490.

Form er noch gegen 80 Proc. Wasser enthält) zum Cattun- oder Tapetendruck verwendet, oder, in Trockenräumen sorgfältig und bei einer Temperatur von nicht über 50° C. getrocknet, in Pulverform und anderen Zwecken verwendet. Er löst sich dann leicht in den genannten Lösungsmitteln auf. (D. P. 38783.)

Um tierische oder pflanzliche Fasern blau, violet oder schwarz zu färben, benutzt A. Collineau & Co. in Argenteuil eine schwefelsaure Lösung von Benzylanilin $C^6H^5 \cdot NH \cdot CH^2 \cdot C^6H^5$, welcher ein Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat, zugesetzt wird. Für den Druck wird angegeben, eine Mischung von 500 g Wasser, 1000 g Stärke, 250 g Schwefelkupfer, andererseits eine Mischung von 1850 g Wasser, 1200 g Stärke, 1 l Gummilösung, 800 g salzsaurem Benzylanilin, 100 g Salmiak und 300 g Kaliumchlorat zu verwenden (D. P. 38739).

Nach P. Monnet & Co. in La Plaine bei Genf erhält man durch Oxydation eines Gemisches von einem Mol. eines aromatischen Diaminsalzes, z. B. salzsaurem Paraphenylendiamin, mit einem oder mehreren Moleculen des Salzes eines primären aromatischen Amins, z. B. salzsaurem Anilin, auf der Baumwollfaser je nach den angewendeten Proportionen blaue, schwarze bis braunschwarze Färbungen. Bei Anwendung der Salze eines substituirten Diamins, wie z. B. Thioparaphenylendiamin, ist die Gegenwart von Salzen primärer Amine nicht erforderlich, um ein Blauschwarz zu erhalten. Als Oxydationsmittel wird vorzugsweise ein Gemisch von Kaliumchlorat und Vanadiumchlorid benutzt.

Zum Färben von 100 kg Baumwollgarn löst man 4 bis 6 kg (je nach der Intensität der gewünschten Farbe) einer Mischung von 58·3 Proc. salzs. Paraphenylendiamin und 41·7 Proc. salzs. Anilin oder von 65 Tln. salzs. Thioparaphenylendiamin und 35 Tln. salzs. Paraphenylendiamin in kochendem Wasser auf. Diese Auflösung giesst man in das Färbebad, welches aus der nötigen Menge Wasser von 60° C. besteht, worin vorher 3000 g Kaliumchlorat und 40 g Vanadiumchlorid gelöst wurden (D. P. 37661).

Thom. Holliday in London. Verfahren zur Erzeugung von Azofarben auf Baumwolle (Engl. P. 13700/1885). Wenn Bleioxyd oder Bleiseife auf Baumwollfaser fixirt wird, so kann diese, wie der Erf. entdeckt hat, α- oder β-Naphtol aus Lösungen oder aus Wasser, in welchem diese Stoffe suspendirt sind, aufnehmen, so dass dann Azofarbstoffe darauf fixirt werden können. Man wendet eine schwache alkalische Bleilösung an. Nach dem Tränken in derselben passirt die Baumwolle eine schwache Seifenlösung oder Fettsäureemulsion. Man kann die Baumwolle auch erst in die Lösung irgend eines Bleisalzes bringen, dann in kaustisches Alkali und darauf in Seifenlösung. Der Textilstoff ist dann zur Bildung von Azofarbstoffen auf demselben vorbereitet.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen empfiehlt, als Lösungsmittel für die basischen Anilinfarbstoffe zur Herstellung sowol von Farbstofflösungen als auch von Druckfarben an Stelle der bisher gebräuch-

lichen (Alkohol, Holzgeist, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Aethylweinsäure u. dergl.) die Chlorhydrine und Ester des Glycerins mit den Anfangsgliedern der Fettsäurenreihe zu verwenden. Am besten eignen sich die Chlorhydrine, Acetochlorhydrine und Acetine des Glycerins, von letzterem besonders das Mono- und Diacetin oder Gemenge derselben mit geringen Mengen Triacetin, wie solche am einfachsten durch 48stündiges Kochen von Glycerin mit etwa der doppelten Menge Eisessig am Rückflusskühler und Abdestilliren der überschüssigen Essigsäure erhalten werden (D. P. 37064).

Die Anwendung antimonhaltiger Beizen[1]) verbreitet sich rasch in der Färbereitechnik. Wenn Antimontrichlorid mit Wasser zu einem Bad von gewünschter Stärke vermischt wird, so bilden sich, wenn keine Säure zugegen ist, unlösliche basische Körper, wodurch das Bad an Wirksamkeit einbüsst. Um dies zu vermeiden, setzt man nach G. Watson in Glasgow (Engl. P. 15438 vom 15. Decbr. 1885) Chlornatrium- (Chlorkalium-, Chlormagnesium-) Lösung zu, in genügender Menge, um die Bildung dieser basischen Körper zu verhindern.

Nach M. B. Vogel in Lindenau-Leipzig (D. P. 36753) werden die mit Gerbstoff imprägnirten oder bedruckten Stoffe, Garne etc. vor oder nach der Färbung in ein Wasserbad gebracht, in welchem oxalsaures Antimonoxyd durch Umrühren suspendirt gehalten und welches währenddem auf eine Temperatur bis zu 63° R. und darüber gebracht wird. Falls die frei werdende Oxalsäure die herzustellende Farbe beeinträchtigen könnte, wird dem Beizbade vorher oder während des Beizens ein Neutralisationsmittel, wie Kreide, hinzugefügt. Oder die gebeizte Waare wird nachträglich mit reinem Wasser, oder einem Neutralisationsmittel, oder mit einer Seifenlösung behandelt, um die ihr anhaftende Oxalsäure zu entfernen bezw. unschädlich zu machen.

Ein von C. N. Waite in Boston angegebenes Beizmittel besteht aus einer Lösung von Antimon in Milchsäure und soll zusammen mit Tannin verwendet werden. 400 Pfund Milchsäure (25 Proc.) werden mit 50 Pfd. starker Salpetersäure und so viel gepulvertem Antimon, wie sich in den Säuren lösen kann, versetzt. Bei Beendigung der Reaction fügt man 70 Pfund trockener Soda zu, welche $^2/_3$ der Milchsäure neutralisirt, ohne Antimonoxyd zu fällen. Wenn die saure Reaction nicht schadet, kann diese Neutralisation fortfallen. Die Waare passirt zunächst ein Tanninbad, wird gewaschen und dann mit obigem Mordant behandelt. Für dunkle Nuancen sollen 4 bis 5 Pfund milchsaures Antimon für 100 Pfund Baumwollstoff verwendet werden (Engl. P. 6070/1886).

C. A. Frank benutzt als Aetzweiss für Küpenblau einen Aetzpapp, der an Stelle von Kaliumbichromat metavanadinsaures Ammoniak enthält. 100 g Gummi werden in 100 l Wasser gelöst und in der Wärme mit 20 g

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 469; 8, S. 432.

Natriumchlorat und 10 g Weinsäure versetzt. Nach dem Erkalten setzt man 10 g Essigsäure und 0·01 g vanadinsaures Ammoniak zu. Die bedruckte Waare wird wie Anilinschwarzartikel behandelt (The Dyer durch Chem. Ind. 1887, 110).

Galland hat die Beobachtung Knecht's, dass das Chrysammin als Beize dienen könne,[1]) bestätigt und gleiche Versuche auch mit Benzopurpurin und Azoblau angestellt. Es ergab sich, dass nur basische Farbstoffe sich durch diese Mittel fixiren lassen und dass nur das Victoriablau seifenechte dunkelblaue Farben liefert, während die mit andern Farbstoffen erhaltenen zwar intensiv, aber nicht seifenecht sind (Bull. soc. ind. Mulh. 1886, 272).

Bielschowski in New-York erzeugt ein solides Braun auf jeder Faser, indem er den Textilstoff in eine Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin taucht, zu der alsdann langsam ein Oxydationsmittel (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) gesetzt wird. Schliesslich wird bis auf 80° erwärmt. Zum Druck werden 100 g α-Naphtylamin und 30 g Schwefelsäure mit einem Verdickungsmittel versetzt. Nachdem damit gedruckt ist, wird verdickte Kaliumbichromatlösung aufgedruckt und das Ganze gedämpft (Ver. St. P. 343793).

Ad. Braunstein in Moskau hat ein Verfahren zur Darstellung von Alizarinöl unmittelbar aus dem ölhaltigen Samen angegeben. (D. P. 37314.)

Ricinussamen oder andere ölhaltige Samen werden zunächst enthülst und sodann zerkleinert und mit Schwefelsäure von mindestens 60° B. behandelt. Man kann dies in einer Operation ausführen, indem man die geschälten Samen durch ein Walzwerk unter Zufluss von conc. Schwefelsäure gehen lässt. Die mit 40 bis 60 Proc. Schwefelsäure gut vermischte Masse lässt man einige Stunden stehen. Es scheidet sich oben eine Schicht sulfurirten Oeles ab, die man abzieht. Der Bodensatz wird zweimal mit Wasser gewaschen. Das zum zweiten Male zugegossene Wasser löst das im Bodensatz noch vorhandene Oel auf. Man mischt die Lösung mit dem zuerst gewonnenen Oel und lässt sie stehen. Es scheidet sich dann von selbst oder schneller nach dem Hinzufügen von Kochsalz das gereinigte sulfurirte Oel ab, welches durch Ammoniak oder Natriumhydroxyd neutralisirt wird.

Ein fast farbloses Blutalbumin stellt Thorsten Nordenfelt in London nach D. P. 37955 in folgender Weise her. Das durch Umrühren vom Fibrin befreite Blut wird mit 1 bis 10 Proc. Zucker und einer gleichen Menge eines aetherischen Oels versetzt und vorsichtig auf den Boden einer Lefeldt & Lentsch'schen Milchschleuder einlaufen gelassen. Der Zucker erleichtert die Abscheidung des Serums und verhindert die Zersetzung desselben während der nachfolgenden Operationen. Das flüchtige Oel macht das Serum klar und fast farblos. Ganz reines Oel verflüchtigt sich während des Trockenprocesses, so dass bei Anwendung des Albumins in der Druckerei, wo es mit verschiedenen Chemikalien in Berührung kommt, die Farbe

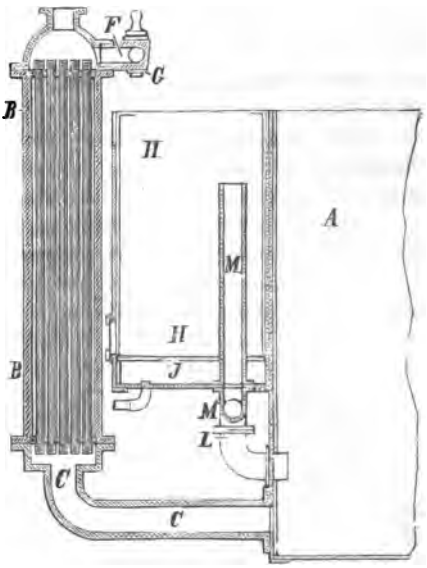
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 433.

schädigende Niederschläge nicht gebildet werden können. Die schweren Blutkörperchen bleiben am Umfange der Trommel, während das Serum in der Nähe der Rotationsachse verbleibt. Beide werden durch verschiedene Canäle nach aussen geleitet; das Serum wird sodann im Vacuum abgedunstet und das verbleibende Albumin bei einer 45 bis 50° C. nicht überschreitenden Temperatur getrocknet.

Ein Apparat zum Färben von Garnen von Gillet Fils in Lyon besteht aus einer mit Deckel versehenen Farbeküpe und einem Tauchgerüst, in welchem pendelnd bewegbar ein Rahmen angeordnet ist. Die Garnsträne werden auf Transportwagen auf gekerbte Schienen aufgehangen, diese dann durch Schienenträger in ihrer gegenseitigen Lage gehalten und mit diesen in den im Tauchgerüst angeordneten Rahmen eingesetzt, um in die Küpe gesenkt und in dieser geschwenkt zu werden. (D. P. 37693.)

In dem Färbeapparat von Sam Smithson in Ravensthorpe wird der Farbstoff durch Auslaugen von Farbhölzern oder anderen zum Färben geeigneten Stoffen gewonnen. Derselbe besteht aus dem Färbebottich *A*, dem durch Rohr *C* mit ihm verbundenen und mit Auslaufstutzen *F G* versehenen Heizcylinder *B*, in welchem das aus dem Bottich *A* kommende Wasser erhitzt wird, und dem oder den mit Siebboden *J* und Ueberlaufrohr *L* bezw. *M* versehenen Auslaugegefässen *H*, in welchen der auszulaugende, den Farbstoff liefernde Körper aufgeschichtet ist. Das aus der Heizkammer *B* durch *F G* ausfliessende kochende Wasser wird in eines der Gefässe *H* so eingeführt, dass es, von unten kommend, durch den Siebboden und den auszulaugenden Körper in dem Gefässe *H* in die Höhe steigt und als Farbstoff enthaltende Flüssigkeit durch das Ueberlaufrohr *L* bezw. *M* nach unten in den Färbebottich *A* zurückfliesst. (D. P. 38225.)

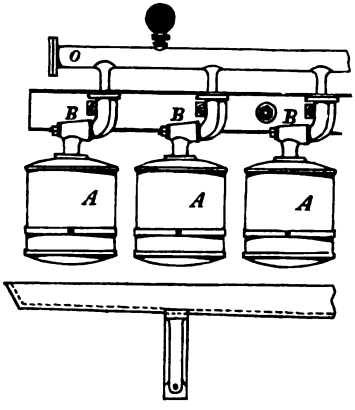
Fig. 220.



Schulze & Co. in Schmölln, Sachsen-Altenburg. Apparate zum Färben, Waschen, Spülen und Trocknen von Faserstoffen (Fig. 221 auf folg. Seite). Die Kessel *A*, welche das zu behandelnde Material aufnehmen, sind mit einem gemeinsamen Zuleitungsrohr *O* durch Gelenkhähne *B* in der Weise verbunden, dass jeder Kessel *A* durch einfaches Umlegen aus- bezw. wieder eingeschaltet wird (D. P. 36981).

Ein von Will. Birch in Manchester angegebener Apparat zum Waschen, Seifen, Färben, Beizen oder dergl. von Geweben wird gebildet durch eine Walze, welche auf ihrem Mantel mit Zellen bedeckt ist, deren Wände aus einem zusammendrückbaren und nach dem Aufhören des Druckes in die ursprüngliche Gestalt zurückkehrenden Material hergestellt sind, so dass die in diesen Zellen von dem darüber passirenden Gewebe abgeschlossene Flüssigkeit durch den Druck des Gewebes nach aussen getrieben wird (D. P. 36982).

Fig. 221.



Hanson in Philadelphia. Garn-Färbemaschine (D. P. 37617).

C. G. Haubold jr. in Chemnitz. Breitfärbemaschine für Plüsche und ähnliche Gewebe (D. P. 38606).

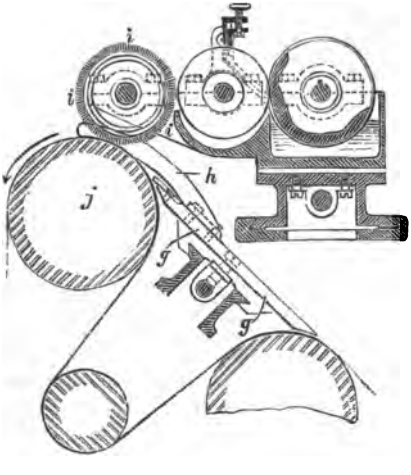
Ernst Huschke in Saalfeld a. S. Färbemaschine für Drahtgewebe (D. P. 34551).

Will. Mather in Manchester. Selbstthätige Kuppelung von Leitungsrohren an Apparaten zum Waschen, Dämpfen, Bleichen, Färben oder Imprägniren von Textilstoffen (D. P. 35694).

Berrubé in Rouen. Vorrichtung, um Sträne behufs des Färbens, Waschens, Bleichens u. s. w. zu spannen (D. P. 35851).

Edw. Weild in Manchester and Richards in Chester. Maschine zum Auftragen farbiger Streifen auf Gewebe. Das Auftragen der Farbe erfolgt durch Bürsten *i*, welche zwischen Scheiben rotiren, wobei die Bürsten *i* mit grosser Geschwindigkeit in gleichem oder entgegengesetztem Sinne wie die auf dem zu bedruckenden Stoff rollenden Scheiben sich drehen. Die Bürsten und Scheiben sind mit ihren Farbwerken und Differentialantrieb auf einem quer in der Maschine liegenden Schlitten angeordnet und können zu einander durch eine rechts- und linksgängige Schraubenspindel in Längenrichtung der unter den Bürsten angeordneten Walzen *j* verstellt werden. Vor den Bürsten *i* und Walzen *j* sind verstellbare Supporte

Fig. 222.



g mit Führungsleisten *h* angeordnet, welche zur seitlichen Spannung und Führung des Stoffes dienen (D. P. 36430).

Eine von Waldbaur in Stuttgart construirte Schleudermaschine zum Bleichen, Waschen, Färben, Trocknen und Imprägniren in ununterbrochener Folge hat eine Trommel, deren Schlussdeckel in derselben derart geführt wird, dass er in Folge des Bestrebens, gegen die in Bewegung befindliche Trommel zurückzubleiben, auf das Material selbstthätig niedergepresst wird, und dieses um so mehr zusammendrückt und eine Verschiebung der Stoffe an die Aussenwand der Trommel, sowie ein zu leichtes Passiren der Flüssigkeit verhindert, je rascher die Trommel läuft (D. P. 38875).

4. Appretur.

Ein Appreturmittel für rohe Seide von J. I. Giraud in Lyon ist nach dem Engl. P. 8402, 1886, zusammengesetzt, pro Liter: 20 g Japanwachs, Alaun, Wallrat und Glycerin, in Wasser gelöst.

Gebr. Depoully in Paris und C. Garnier & Voland in Lyon haben eine Neuerung an dem Verfahren, Gewebe durch partielle Contraction ihrer Fäden zu mustern,[1]) angebracht. Um auf den Geweben „weiche Beulen" oder Bossirungen zu erhalten, werden die früher angegebenen alkalischen Bäder durch saure, am besten durch Schwefelsäure von 49 bis 51° B., zur Erzielung harter Beulen oder Bossirungen durch Schwefelsäure von 52 bis 66° B., ersetzt. Die Einwirkung der sauren sowol wie der alkalischen Bäder kann auf längere Zeit (5—10 Minuten) ausgedehnt werden, wenn die Bäder eine Temperatur von ungefähr 0° besitzen. (D. P. 37658.)

Jos. Giering in Elsterberg. Maschine für continuirliche Nass- und Trockendecatur (D. P. 36978).

Fr. Schmalbein in Köln. Verfahren und Apparat zum Geschmeidigmachen von Geweben (D. P. 36120).

Pumariega in Avilès, Asturien. Verfahren der Herstellung von metallisirtem Garn. Die Gespinnstfasern werden in einem Bade, das aus einer innigen Mischung von Metallpulver oder Metalloxyden und Gummilösung besteht, zu Garn gedreht, wodurch die metallischen Teile auf dem Faden zurückgehalten werden (D. P. 37063).

Um Gewebe wasserdicht zu machen, werden dieselben nach Et. Chevallot in Bordeaux (D. P. 37065) in eine Mischung von Käsekalk, Seife und Wasser getaucht und nachdem sie genügend imprägnirt sind, ausgerungen. Durch Eintauchen der Gewebe in eine auf 50 bis 60° C. erwärmte Lösung von essigsaurer Thonerde wird der Käsekalk unlöslich gemacht und gleichzeitig unlösliche Thonerdeseife gebildet, welche durch den Käsekalk auf der Faser fixirt wird. Zum Schluss werden die Gewebe einen Augenblick in fast kochendes Wasser getaucht, getrocknet und gebügelt.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 464.

XLII. Papier.

Allgemeines. Wiesner, Mitteilungen über den Papyrus Erzherzog Rainer, Pap.-Z. 1886, 1456. Die Papiere sind aus Hadern bereitete, gefilzte oder geschöpfte Fabrikate, die durch Stärkekleisterleimung beschreibbar gemacht und mit Stärke gefüllt sind. Dieselben stammen frühestens aus dem 8. bis 9. Jahrhundert n. Chr.

Frank, Sägespäne und Cellulose als Viehfutter, Pap. Z. 1886, 541.

Eigenschaften und Prüfung. H. Focke, Arch. d. Pharm. 1886 S. 609, mikroskopische Untersuchung des Papieres.

Schädliche Verbindungen des Chlors oder Schwefels bewirken, dass mit Blattmetall oder Silber belegtes Papier bräunlich bezw. gelb wird, oder dass in solchem Papier verpackte Blattmetalle etc. sich verfärben. Katser prüft deshalb die Papiere auf das Vorhandensein dieser Verbindungen, Ind. Bl. 1886, 357, indem er zwischen einige Blätter des Papieres oder Spaltungsstücke von Carton ein Stückchen Blattsilber bringt und das Ganze ½ Stunde hindurch einem Wasserdampfstral aussetzt. Das Blattsilber darf dann keine gelbliche bis bräunliche Färbung annehmen, sondern muss unverändert weiss bleiben.

Ueber die Ursache des Vergilbens von Strohstoff macht Leffler, Pap. Z. 1886, 282, Angaben. Die sich beim Kochen von Stroh mit alkalischen Laugen bildende braune Flüssigkeit enthält Farbstoffe, die sich wie organische Säuren verhalten. Es empfiehlt sich, die Lauge aus dem gekochten Stroh möglichst vollständig auszuwaschen, ehe man Säure zusetzt oder bleicht, da Säuren wie auch Chlor den Farbstoff niederschlagen. Chlor verbindet sich mit den Farbstoffen zunächst und zersetzt sie erst bei grösserem Ueberschuss zu farblosen Producten. Das gut gekochte und gewaschene Stroh hat noch einen gelblich braunen Ton. Derselbe rührt von einem Farbstoff her, der gegen Säuren, Alkalien und die gebräuchlicheren Lösungsmittel indifferent ist, jedoch von sauerstoffentwickelnden Mitteln entfärbt wird. Die Wirkung zeigt besonders freies Chlor, schwächer chlorsaures Kalium, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd. Die durch den Bleichprocess bewirkte Entfärbung hält sich jedoch nur, wenn der Strohstoff luftrocken vor der Einwirkung von Licht und Wärme bewahrt bleibt. — Aus dem weiss gebleichten Strohstoff lassen sich mit verdünnten Alkalien von neuem Farbstoffe ausziehen, welche durch Säure ausgefällt werden. Wird der so mit Alkali behandelte und hierdurch röthlich grau gewordene Stoff von neuem mit Chlor gebleicht, so wird der Stoff rein weiss und vergilbt nicht mehr. Es ergiebt sich hieraus zur Vermeidung des Vergilbens von Strohstoff folgende Vorschrift: Man muss den Stoff nach dem Kochen mit Alkalien gut auswaschen, ihn bleichen, ansäuern, waschen, mit Sodalösung in einiger Wärme digeriren, auslaugen und nochmals mit wenig Chlor bleichen.

Eingehende Versuche über das rasche Vergilben des Papieres sind von Wiesner, Dingl. **261**, 386, angestellt. Das rasch eintretende Vergilben des Holzschliffpapieres findet im Licht und bei Gegenwart von Luft statt und ist ein durch das Licht bedingter Oxydationsprocess. Die Vergilbung wird durch Feuchtigkeit sehr begünstigt. Im Gaslicht tritt die Vergilbung langsam ein. In dem Holzschliff kommen neben Cellulose die sogenannten incrustirenden Substanzen vor, unter welchen Vanillin, Coniferin, ferner eine durch Salzsäure sich gelbfärbende, nicht näher bekannte Substanz und mehrere Gummiarten nie fehlen. Das Vanillin, welches die sogenannten Holzstoffreactionen bedingt, ist am sichersten durch Phloroglucin und Salzsäure, das Coniferin durch ein Gemenge von Phenol, Salzsäure und chlorsaurem Kalium nachzuweisen, welche Reagentien das Coniferin durch eine besonders im Sonnenlichte stark hervortretende Blaufärbung zu erkennen geben. Im Lichte werden Coniferin gänzlich, Vanillin zum grössten Teil zerstört, die durch Salzsäure sich gelb färbende Substanz bleibt erhalten, während die Stärke abnimmt. Das am Lichte vergilbte Papier wird durch Kalilauge stark braun. Weder durch Wasser, noch durch Aether und Alkohol lässt sich ein vergilbtes Papier entfärben. Da es die Bestandteile der verholzten Zellwand sind, welche das Vergilben hervorbringen, so tritt dieses nicht bei chemisch bereitetem Holzstoff (Cellulose) -Papier und bei reinem Haderpapier ein, während aus Juteabfällen bereitete Papiere und Strohstoff, der nicht vollständig gebleicht ist, vergilben. Die kleinen Mengen von Ammoniak in der Atmosphäre scheinen keinen Einfluss auf die Holzschliffpapiere auszuüben, obwol Ammoniakdämpfe das Holzschliffpapier sofort färben. Die Färbung verliert sich aber an der Luft und rascher in Essigsäuredämpfen. Nach Verf. soll man in Bibliotheken abgedämpftes Tageslicht oder Gaslicht anwenden, dagegen z. B. elektrisches Licht ausschliessen.

Gegen diese Schlüsse wendet sich Wurster, Pap. Z. 1886, S. 1756. Dem Vergilben sind nach ihm die vegetabilisch geleimten und die incrustirende Substanzen enthaltenden Papiere ausgesetzt, tierisch geleimtes Papier trotz der zugleich vorhandenen vegetabilischen Leimung wenig, weil der Sauerstoff der Luft nicht durch die Schicht des animalischen Leimes dringt. Jedes der Aufbewahrung würdige Buch wird deshalb schon seit Jahren auf holzschlifffreies Papier gedruckt. — Gasflammen in Bibliotheken anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil dieselben beim Brennen Salpetrigsäure und Untersalpetersäure, teilweis auch Schwefligsäure und Schwefelsäure entwickeln, und diese auf die Cellulose und Stärke einwirken und sie in Dextrin und Zucker umwandeln.

Herzberg, Pap. Z. 1886, 1692 tritt den Wiesner'schen Schlüssen insofern entgegen, als nach ihm das Vergilben auch im Dunkeln stattfindet, jedoch langsamer als bei Belichtung. Die Vergilbung wird nach Verf. durch Wärme sehr beschleunigt.

Nach Boy, Mon. de la papéterie française, Pap. Z. 1886, 1519 kann das Vergilben des Papieres auch davon herrühren, dass zum Bläuen nicht

echte Farben, sondern Anilinfarben verwendet werden, die im Lichte schnell ausbleichen und dann die natürliche gelbe Farbe wieder hervortreten lassen.

Rehse in Berlin, D. P. 37577, Festigkeitsprüfer für Papier.

Martens, Grundsätze für die Construction ven Festigkeitsprüfungsapparaten für Papier, Pap. Z. 1886, 1355.

Zellstoffbereitung mit Alkalien und Schwefelalkalien. Reid, Herstellung von Holzzellstoff mit Natron. Journ. soc. chem. ind. 1886, 273.

Bei dem Verfahren von J. Ubertin in Bastia (Corsica) (D. P. 37218) werden Holzfasern, Stroh, Lumpen u. s. w. mit einer Mischung von 2·27 Tln. Kalkhydrat, 94·16 Tln. Wasser und 3·37 Tln. Kochsalz behandelt, um die harzigen und fettigen Bestandteile auszuziehen und eine gewisse Bleichung zu erzielen. Das passend zerkleinerte Stroh oder Holz wird in die Lauge gebracht und darin mit hölzernen Gabeln umgerührt. Die Masse wird dann im Holländer weiter zerkleinert und dabei ausgelaugt, hierauf gebleicht, ausgewaschen und mit Antichlor behandelt.

Dahl in Danzig gewinnt Zellstoff aus Holz, Stroh u. dergl. mittelst eines Gemenges von schwefelsaurem und kohlensaurem Natrium, Schwefelnatrium und Aetznatron, Oesterr. P. vom 19. October 1884.

Kleine in Münden und Kirchner in Frankfurt a. M. haben ein Verfahren zum Zerfasern und Reinigen von Zellstoffen angegeben. (D. P. 36473.) Die zuvor gekochten Materialien werden in einem Kasten durch einen schnell rotirenden Quirl, unter Ganzerhaltung der Aeste u. dergl., in Flocken oder einen dicken Brei vorzerfasert, sodann durch ein unter Wasser befindliches Rührwerk weiter zerkleinert, durch Wasserauftrieb mittelst Spritzröhren von den ganz gebliebenen Teilen befreit, durch Waschtrommeln gereinigt, durch Rechenwalze und Grundrechen fertig zerfasert, verdünnt und wieder durch Wasserauftrieb gereinigt, um schliesslich nochmals durch im Stofflauf angeordnete Waschtrommeln gewaschen zu werden.

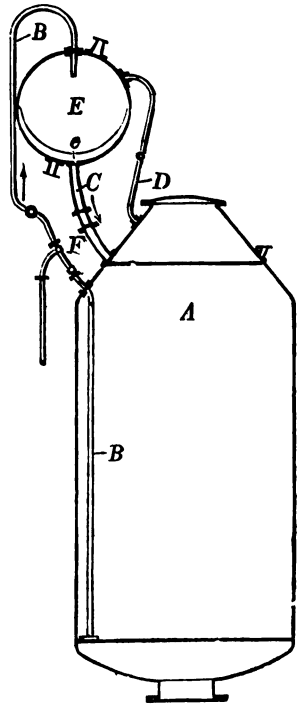
Zellstoffbereitung mit Sulfiten. Kraut, Pap. Z. 1886, 1419 hat Versuche über die Zusammensetzung der Lösungen von saurem schwefligsaurem Kalk gemacht. Nach Mitscherlich bereitete Laugen hatten ein spec. Gewicht von 1·042 bis 1·059 und enthielten in 10 cbcm 0·3776 bis 0·5456 SO^2 und 0·1485 bis 0·2070 CaO. Danach berechnet sich, dass in den Laugen auf 100 Tle. Kalk 254 bis 263 Tle. Schwefligsäure vorhanden, demnach die Hauptmenge als saurer schwefligsaurer Kalk und nur 11 bis 15 Tle. als freie Schwefligsäure in Lösung sind. Lösungen über 1·050 enthalten mehr freie Schwefligsäure, doch werden solche Lösungen bei Darstellung von Cellulose nach Mitscherlich's Verfahren nicht angewendet. Tilghman wendete zur Herstellung von Papiermaterial aus Holz Lösungen von schwefligsaurem Kalk in wässeriger Schwefligsäure an. Die nach ihm bereiteten Lösungen enthalten etwas mehr freie Schwefligsäure. Die Pap. Z. macht hierzu die mit Vorstehendem in Widerspruch stehende Bemerkung: „Die Fabrikanten bemühen sich, Laugen herzustellen, welche möglichst viel freie Schwefligsäure und nur soviel Kalk enthalten, als nach ihrer Erfahrung

nötig ist, weil die an Kalk gebundene Schwefligsäure in Form von einfach schwefligsaurem Kalk unwirksam ist."

Nach Frank, Pap. Z. 1886, 1556 und 1755 ist bei Bereitung der Lauge für den Sulfitprocess darauf zu achten, dass die Bildung von Schwefelsäure beim Verbrennen des Schwefels oder Rösten des Kieses möglichst vermieden wird. Die zuweilen behauptete Bildung von Unterschwefligsäure oder andern Polythionsäuren beim Betriebe der Türme tritt nach Verf. garnicht ein.

Ritter und Kellner in Görz (V. St. P. 329214, 329215) stellen Sulfitstoff vorzugsweise mit einem Doppelsalz von schwefligsaurer Kalk-Magnesia her, worin etwa drei Mol. Schwefligsäure auf ein Mol. Basis kommen. Bei dem Verfahren wird das Auflösen und das Bleichen der Faser getrennt vorgenommen. Das Holz wird erst mit zweimal gebrauchter Kochflüssigkeit, dann mit einmal gebrauchter und hierauf mit frischer Kochflüssigkeit gekocht. Vor der Erhitzung presst man Schwefligsäure so langsam ein, bis ein Druck von wenigstens 2 Atm. erreicht ist. Dann erst wird entweder Dampf oder mit Schwefligsäure gemischter Dampf eingeleitet, bis die Spannung 3 bis 5 Atm. erreicht hat. Im ersten Stadium erfolgt das Auflösen des Holzes, im zweiten das Bleichen der Faser. Der Kochprocess dauert etwa 14 bis 18 Stunden. (Pap. Z. 1886, 250, 898.)

Fig. 223.



Zellstoffkocher. Zur Herstellung von Zellstoff aus Holz oder dergl. verwendet Hesse in Zellwald bei Siebenlehn, Sachsen, nach D. P. 35854 einen Kocher, welcher mit einem Quetschwerk und einer Zerfaserungsmaschine in directer Verbindung steht, so dass das unter Dampfdruck in üblicher Weise gekochte und darauf durch ein Gemisch von hochgespanntem Dampf und heisser Luft vollkommen aufgeschlossene Holz sofort unter Dampfdruck zerquetscht und darauf zu einer dickbreiigen Masse zerfasert werden kann.

Um trotz der Flüssigkeitsvermehrung, welche bei der Beheizung von Zellstoffkochern durch injicirten Dampf eintritt, das vollständige Ausfüllen des Kochers mit zerkleinertem Holz und mit Lauge zu ermöglichen, und gleichzeitig auch Mittel zu schaffen, um das aus Calciumbisulfitlauge herausfallende Calciummonosulfit aus der circulirenden Lauge entfernen zu können, ist bei dem Zellstoffkocher von Rudel in Kienberg (Böhmen), D. P. 38483, oberhalb des Kochers *A* ein Reser-

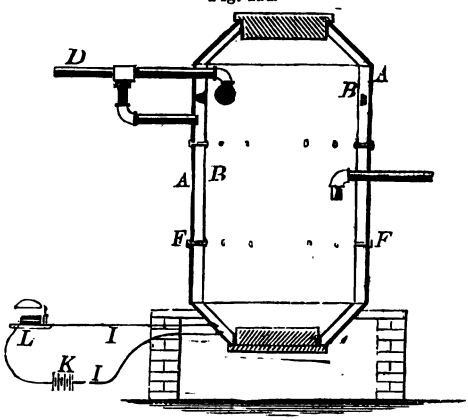
voir *E* angeordnet, in welches die Lauge aus dem tiefsten Teil des Kochers durch Rohr *B* mittelst einer Dampfstralpumpe *F* eingeführt wird, um durch Rohr *C* wieder in den höchsten Teil des Kochers zurückzufliessen. Damit das aus der Bisulfitlauge sich ausscheidende Monosulfit in dem Reservoir *E* zurückgehalten werde, ist in letzterem eine Anzahl niedriger Querwände *e* angeordnet. Um in beiden Behältern gleichen Dampfdruck zu haben, sind die Dampfräume derselben durch ein Rohr *D* verbunden.

A. Mc Dougall in Penrith (E. P. 4569/1885) bringt zwischen dem Eisen- oder Stahlmantel und dem inneren Bleibelag des Kochers eine elastische oder nachgiebige Packung an, die aus Kautschuk, Filz, Kork oder dergl. besteht. Der Mantel wird dann aus mit Flantschen versehenen und mit Bolzen zu verbindenden Teilen über der Packung zusammengesetzt.

Bei dem Papierzeugkocher von Springer in Boston (D. P. 35112) sind die einzelnen, das Futter bildenden Bleiplatten an den Fugen mit Bleistreifen überdeckt, welche ihrerseits durch mit verbleiten Knöpfen versehene Bolzen mit dem Futter und der Wandung verbunden sind. Die Fugen sind ausserdem noch mit Asbestpackungen verschlossen.

Der Papierstoffkocher von Ball in New-York (D. P. 36976) hat folgende Einrichtung. Das Bleifutter *B* wird durch Stehbolzen *F* mit Zwischenringen in einem bestimmten Abstand von der Kesselwand *A* gehalten. Von dem Dampfrohr *D* aus, durch welches der Inhalt des Kochers erwärmt wird, führt ein Zweigrohr in den Raum zwischen Futter und Kessel, so dass innerhalb und ausserhalb des Futters derselbe Druck herrscht. Um Undichtigkeiten im Futter sofort bemerkbar zu machen, sind die Drähte *I* einer elektrischen Batterie *K* in den Raum zwischen Kessel und Futter geleitet. Bei eintretender Undichtigkeit wird das in dem Zwischenraum enthaltene Condensationswasser angesäuert und dadurch elektrisch leitend; der elektrische Strom wird geschlossen und ein Läutewerk *L* in Gang gesetzt.

Fig. 224.



Zerfasern von Holz und Lumpen, Holländer. Dingler'sche Maschinenfabrik in Zweibrücken. Holzraspeltrommel. (D. P. 35142.)

Bradford in Dundee. Lumpenschneider. (D. P. 38097.)

Henseling in Delligsen bei Alfeld. Circularstampfwerk zur Papierfabrikation. (D. P. 36468, 3. Zus. zu D. P. 25509.

Brüder Vedèche in Pont-de-Labeaume, Ardèche. Holländer-Grundwerk. (D. P. 36465.)

Vereinigte Werkstätten zum Bruderhaus in Reutlingen. Centrifugal-Sortirmaschine für Holz- und Papierstoff. (D. P. 36322, Zus. zu D. P. 31162.)

Kyll in Döbeln. Doppelt rotirender Sortirapparat für Holzstoff. (D. P. 38480.)

Papier aus Torf. Kleine in Linden, D. P. 37547, Torfentrindungsmaschine zur Gewinnung des im Torf befindlichen Riedgrases für Papier- und Pappenfabrikation. Derselbe hat auch eine Spülmaschine für Torffasern und Papierstoff (D. P. 35900) angegeben.

Papiermaschinen. Kittner in Bauzen. Selbstthätige Regulirung des Wassergehaltes des Stoffes für Papiermaschinen (D. P. 36853).

Barnes in London. Zeugkasten für Papiermaschinen (D. P. 38066).

Mallary in London. Filzwascher an Papiermaschinen (D. P. 38099).

Flinsch in Offenbach a. M. Pneumatische Zugwalze zum Transport von Papier und Geweben in Bogen oder endlosen Bahnen (D. P. 37757).

Russel und Cragin in Pen Yan, New-York. Knotenfänger für Papierzeug (D. P. 38607).

Roeckner in Tynemouth. Knotenfänger (D. P. 37627).

Escher, Wyss & Co. in Zürich. Schütteleinrichtungen für Plattenknotenfänger mit selbstthätiger Reinigung (D. P. 36817).

Trocknen von Papier. Keidel. Trocken-Anlage der Papier- und Pappenfabrikation (Pap. Z. 1886, 504).

Pergamentpapier. Koletzky. Pergamentpapier (Pap. Z. 1886, 355). Fritsch in Prag beschreibt im D. P. 36159 Abänderungen der ihm unter No. 29395 patentirten Maschine zur Herstellung von Pergamentpapier.[1])

Buntpapier, Imprägniren von Papier, Papiererzeugnisse. H. Carmichael (V. St. P. 342175) stellt wasserdichtes Papier her, indem er Leinöl an der Luft zu Syrup einkocht und dann Papier durch das auf 140° erhitzte Oel zieht. Das durch Kratzer vom Ueberschuss des Oeles befreite Papier geht zwischen auf 100° erhitzte Walzen hindurch, wobei sich das Oel weiter oxydirt und trocknet.

Zur Herstellung von Paus-, Umdruck- und Ueberdruckpapier wird von J. Leidl in Nürnberg (D. P. 38479) feines ungeleimtes Fliess- oder Seidenpapier verwendet. Abwechselnd werden beide Seiten des letzteren auf einen mit gekochtem Leinöl eingewalzten Stein gelegt und durch die Presse gezogen und das Papier hierauf in halbtrockenem Zustande auf beiden Seiten mit einem Gemisch aus 2 Teilen einer Lösung von Copalharz oder Bernstein in Leinölfirniss (sog. englischem Siccativ-Kutschenlack) und 1 Teil reinen geruchlosen Terpentins bestrichen, wonach das so präparirte Papier mit Seifenwasser und dann reinem Wasser abgewaschen, auf einem reinen Stein durch die Presse und durch eine Satinirmaschine gezogen wird.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 488.

Zur Herstellung von Zeichen- und Schreibpapier, welches wiederholt abgewaschen werden kann, verfahren Diem & Oberhaensly nach D. P. 35310 wie folgt. Papier wird mit Leim, dem ein fein pulverisirter unorganischer Körper, wie Zinkweiss, Kreide, Talk, Schwerspath, sowie die für das Papier gewünschte Farbe beigegeben wird, leicht grundirt. Sodann wird das so behandelte Papier mit Wasserglas, dem kleine Mengen Magnesia beigefügt werden, überzogen oder in die Mischung eingetaucht und etwa 10 Tage bei einer Temperatur von circa 25° C. getrocknet.

Wiesner in Breslau stellt nach D. P. 35309 Papierstuck her, indem eine Papier- oder Leinwandlage leicht in die Matritze gepresst, sodann mit einer Mischung aus bestem flüssigem Leim, Gyps, Schlämmkreide, etwas Siccativ und einige Tropfen Schwefelsäure bestrichen, mit einer weiteren Papierlage bedeckt, durch Pressung mit letzterer verbunden, wieder mit der Mischung bestrichen und nochmals gepresst wird, bis die erforderliche Dicke erreicht ist. Die so hergestellten Pressstücke werden noch je nach dem Gebrauchszweck einem weiteren Appreturverfahren unterworfen. Arthur Lehmann.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1886 die		im Jahre 1885 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Holzstoff, Strohstoff u. s. w. . .	74 939	350 195	64 559	302 378
„ grauem Löschpapier, Packpapier .	8 199	146 165	8 783	128 696
„ Pappen mit Ausnahme von Asbest-, Dach- und Asphaltpappen, Papiermachémasse und Pressspäne . .	7 581	134 659	8,675	135 289
„ Schreib-, Druck- und Zeichenpapier aller Art, Papier für schriftliche Ausfüllungen vorgerichtet .	13 919	247 561	14 088	236 462
„ Papiertapeten	1 433	24 880	1 227	24 288

XLIII. Photographie.

Orthochromatische Photographie, Sensibilisatoren. Die Photographie von farbigen Gegenständen in den richtigen Tonverhältnissen[1]) hat einen bedeutenden Aufschwung genommen. Einen deutlichen Beweis davon lieferte die naturwissenschaftlich-photographische Ausstellung in der Kunstakademie zu Berlin gelegentlich der 59. Naturforscher-Vers. (Phot. Mitt. **23**, 171), auf welcher Bilder und Negative von Obernetter und von Schlitzberger, Rowland'sche und Hasselberg'sche Spectren, Vogel's vergleichende Negative und v. Gothard'sche Planeten-Aufnahmen die Leistungsfähigkeit der farbenempfindlichen Verfahren auf das Sprechendste zur Darstellung brachten.

[1]) Vergl. Techn.-chem. Jahrb. **8**, S. 442.

Eder's ausführliche Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Bromsilbergelatine (Phot. Corr. **23**, 146 u. 574) haben nach Vogel, Phot. Mitt. **23**, 1, die Richtigkeit des Vogel'chen Princips, anstatt, wie beabsichtigt, zu erschüttern, unzweifelhaft erhärtet. Aus den Eder'schen Versuchen ergiebt sich folgendes Gesetz für die sensibilisirende Wirknng der Farbstoffe auf Bromsilber: „Viele Farbstoffe wirken auf Bromsilber (oder AgCl) sensibilisirend, wobei die Empfindlichkeitssteigerung gegen farbiges Licht durch das Absorptionsvermögen der Farbstoffe gegen das Licht bestimmt wird. Jene Lichtstralen, welche das gefärbte Bromsilber absorbirt, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das sensibilisirte (gefärbte) Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt. Ein schmales oder breites Band der Absorption giebt ein ebensolches bei der Sensibilisirung. Durch gewisse Farbstoffe (z. B. Naphtolblau = Indophenol) kann die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für die Lichtstralen von längerer Wellenlänge so gesteigert werden, dass sie vom äussersten Rot sich ohne Unterbrechung durch das ganze Spectrum bis weit in's Ultraviolet erstreckt, wie es denn eine sehr allgemeine Eigenschaft der Farbstoffe ist, auf Bromsilber (oder AgCl) sensibilisirend zu wirken, d. h. die Empfindlichkeit für gewisse Farben des Sonnenspectrums zu erhöhen, gegen welche ungefärbtes Bromsilber nicht oder nur wenig empfindlich ist. Mallmann und Scolik (Phot. Corr. **23**, 135, 207, 322, 372 u. 589) haben die bei dem orthochromatischen Verfahren gebräuchlichen Sensibilisatoren untersucht. Unter Benutzung der von Witt gegebenen Anleitung zur Untersuchung von Farbstoffen haben sie u. a. die Zusammensetzung des von Vogel seit zwei Jahren als orthochromatischer Sensibilisator angegebenen Azalins gefunden. Vogel (Phot. Mitt. **23**, 100) selbst giebt an, dass dasselbe ein Gemisch des nach Jacobsens (D. P. 19306) dargestellten Chinolinrots und von Cyanin ist. Die Herstellung solcher orthochromatischer Platten und überhaupt Emulsionen bildet den Gegenstand des Engl. P. 7963/1886 und des D. P. 39779 von Vogel. Die zur Farbenempfindlichmachung dienende Azalinlösung besteht gewöhnlich aus 2 bis 4 cbcm einer Lösung von Chinolinrot in Weingeist (1 : 500), 5 Tropfen einer Lösung von Cyanin (1 : 500), 100 cbcm Wasser, 1 cbcm Ammoniak.

Die nach dem Jacobsen'schen Patente 19306 dargestellten Chinolinfarbstoffe[1]) haben sich ihrer überaus grossen Lichtempfindlichkeit wegen in der Färberei nicht bewährt; aber grade diese Lichtempfindlichkeit spielt in der optischen Sensibilisation eine sehr grosse Rolle. Je lichtempfindlicher eine Farbe und je kräftiger die dadurch ausgeübte Absorption, desto kräftiger ist auch ihre Wirkung als optischer Sensibilisator. Sehr gut hat sich eine Mischung von Azalin und Erythrosin, einem Salze des Tetrajodfluoresceïns, als solcher bewährt. (Vergl. auch Phot. Mitt. **23**, 144.) Die von Schiendl (Phot. Corr. **23**, 1, 263 d. 553) über die sensibilisirenden

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 497 u. **6**, S. 458.

Farbstoffe und die Theorie der gesteigerten Farbenempfindlichkeit gemachten Angaben werden sowol von Eder als auch von Vogel als zum Teil irrtümlich und zum Teil ungenau nachgewiesen. (Phot. Corr. **23**, 225. Phot. Mitt. **22**, 272 u. **23**, 54.) — Nach Vogel (Phot. Mitt. **23**, 74) wirkt das Eosin in Gegenwart löslicher Silbersalze ganz besonders sensibilisirend. (Vergl. ebend. 83.) Die Verwendung farbenempfindlicher Platten ist für die photographische Aufnahme von Landschaften ganz besonders zu empfehlen; namentlich beim Laubwerk sind die Erfolge geradezu überraschend. (Vogel ebend. 146.) Zur Verwendung farbenempfindlicher Gelatineplatten ohne gelbe Scheiben giebt Obernetter (ebend. 228) folgende Vorschrift: „Man spritzt die Platte eine Minute mit destillirtem Wasser ab, lässt abtropfen, übergiesst eine Minute mit Fluorsilberlösung (1 : 2000), spritzt ab und übergiesst mit Erythrosin-Azalinlösung, lässt ablaufen und trocknen. Vogel (ebend.) giebt ein analoges Recept für die Benutzung von Erythrosin- oder Eosinsilber. Eder (ebenda 314) giebt eine Vorschrift zur Herstellung von Cyaninplatten, die zwar sehr orange- und rotempfindlich, aber wenig haltbar sind.

Entwickler. Gädicke (Phot. Mitt. **23**, 122 u. 131) hat vergleichende Versuche über Eisen- und Pyroentwickler angestellt. Hiernach bringt die Pyroentwicklung nicht mehr heraus, als die Eisenentwicklung, aber sie bringt es in einem anderen Charakter hervor; Pyro entwickelt die Töne wahrheitsgemäs und Eisen entwickelt die stark beleuchteten Teile übermässig stark, es giebt also zu harte Negative. Der Pyroentwickler verdient entschieden den Vorzug. Belagny (ebenda 132) giebt eine Vorschrift zur Entwicklung von Momentbildern mittelst Pyrogallussäure.

Ausser den in dem D. P. 34342[1]) von Jacobsen angegebenen aromatischen Hydrazinen werden nach dem D. P. 36746 (Jacobsen) auch die Hydrazine der Fettreihe z. B. Aethyl- und Dimethyl-Hydrazin und die Carbonsäuren der Hydrazine, besonders der Phenyl-, Tolyl-, Cumyl- und Naphtyl-Hydrazine zum Verstärken und Entwickeln von Negativ-Trockenplatten, Diapositiven- und Emulsionspapieren benutzt.

Emulsionen und Trockenplatten. Gädicke (Phot. Mitt. **23**, 192) hat durch Erwärmen exponirter Trockenplatten gefunden, dass höhere Temperatur das latente Lichtbild auf trockenen Platten nicht rückbildet, und dass beim Erwärmen von 85—90° Schleier eintreten, die bei 100° so dick werden, dass sie das Bild verdecken; dass durch Schmelzung das latente Bild wol verschwemmt, aber nicht zerstört wird, und dass die Lichtempfindlichkeit der Bromsilber-Gelatine-Emulsion im flüssigen, erstarrten und getrockneten Zustande nahezu gleich ist. — Scheerer's Rotationsapparat zum Auftragen lichtempfindlicher Schichten (Phot. Corr. **24**, 10) besteht im wesentlichen aus einer rotirenden horizontalen Platte, welche von unten erwärmt werden kann und auf welcher mittelst verschiebbarer Klemmschrauben Platten von Visitformat bis zur Breite von 25 cm und beliebiger Länge befestigt werden

[1]) Vgl. Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 441.

können. — Bei dem zur Herstellung photographischer Trockenplatten dienenden Apparate von Palmer (D. P. 36041) fliesst die Emulsion aus dem im Warmwasserbade befindlichen Gefäss in das Verteilungsgefäss. Dasselbe stellt einen flachen Kasten dar, welcher so lang ist, wie die auf einem endlosen Band festgehaltenen und zu überziehenden Glasplatten breit sind. Dasselbe besitzt am Boden einen Schlitz, auf welchen ein Stück Flanell aufgelegt ist. In den Zwischenräumen zwischen je zwei Platten sind auf dem endlosen Bande zwei Stege angebracht; von diesen hebt der eine das drehbar befestigte Verteilungsgefäss von dem endlosen Band ab, während ein solcher plattenfreier Zwischenraum unter dem Verteilungsgefäss durchpassirt. Zu gleicher Zeit hebt der andere Steg einen Hebel und bewirkt dadurch, dass während dieses Durchganges neue Emulsion in das Verteilungsgefäss einfliessen kann. Die fertigen Platten werden von dem endlosen Band durch einen Trockenraum geführt und sodann von demselben durch eine automatisch wirkende Vorrichtung abgehoben.

Striedbeck (Phot. Mitt. **28**, 52) löst bei Benutzung der Thiebaut'schen Emulsionscartons das Emulsionshäutchen vor dem Entwickeln von dem Carton ab, wodurch das Arbeiten mit diesen die Glasnegative[1]) ersetzenden Cartons wesentlich vervollkommnet wird. — Um ein Verwerfen der Gelatinefolien-Negative zu verhindern, empfiehlt Wilde (Phot. Mitt. **28**, 64) dem Entwickler Chromalaun zuzusetzen, wie solches überhaupt für Entwicklungsbäder (Eisenoxalat) vorteilhaft sei. Beim Pyroentwickler lässt sich Chromalaun nicht während der Entwicklung benutzen. Weiter giebt Wilde (ebend. 66) eine Vorschrift für das Arbeiten mit solchen Gelatinefolien, welche als Unterlage für Trockenplatten dienen. Lohde (ebend. 134) hat sehr gute Resultate mit Balagny's Negativhäutchen erhalten. — Pickard (ebend. 161) hat mit dem Negativpapier des Eastmann Company[2]) recht gute Resultate erhalten, ebenso Schüren, welcher bei Gelegenheit des Heidelberger Festzuges 28 Momentaufnahmen mit diesem Negativpapier unter Benutzung des Eastman'schen Rollcassette gemacht hat, von denen 22 gelangen, während 6 Aufnahmen auf guten Glas-Trockenplatten sämtlich mislangen. Die genannte Rollcassette ist im D. P. 35215 beschrieben.

Collodium. Eder (Phot. Corr. **24**, 97) giebt eine ausführliche Zusammenstellung der bisher bekannten Vorschriften zur Darstellung von Collodionwolle mittelst Salpeter und Schwefelsäure. Hieran schliessen sich die Resultate von 42 unter den verschiedensten Concentrations- und Mischungsbedingungen vorgenommenen Nitrirungsversuchen.

Copiren. Unter der Bezeichnung Aristo-Papier bringt Liesegang (Phot. Mitt. **23**, 135) ein mit Chlorsilber-Gelatine-Emulsion überzogenes photographisches Papier in den Handel, welches dreimal so empfindlich ist wie Albuminpapier und die Feinheiten des Negativs besser wiedergiebt als dieses. Voraussichtlich werden sich die Bilder auch länger halten. In der Emulsion ist

[1]) Vgl. Techn.-chem Jahrb. 8, S. 443. — [2]) Vgl. Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 443.

wahrscheinlich chromsaures Kalium im Ueberschuss vorhanden, wodurch eine schädliche Einwirkung des Silbers auf die Gelatine verhindert wird. — Der Vorteil des Eastman'schen Bromsilbergelatinepapiers, gegenüber dem Albuminpapier, liegt namentlich auch darin, dass dasselbe ein äusserst schnelles Copiren bei künstlichem Lichte gestattet. (ebend. 298.) — Wildner hat einen Copirrahmen angegeben (D. P. 36812), in welchem durch regulirbare Spiraldruckfedern der Copirtisch gegen die Schliessrahmen gespannt wird.

Der Lichtpausapparat von v. Lembke (D. P. 38395 Fig. 225 u. 226) besitzt statt der zerbrechlichen Glasplatte einen vollen Boden von Holz,

Fig. 225.

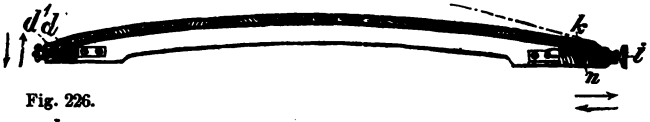
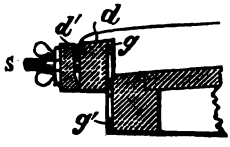


Fig. 226.



welcher nach einer Cylinderfläche von sehr grossem Durchmesser gewölbt ist. Ueber diesem gewölbten Boden wird das empfindliche Lichtpauspapier gelegt und die zu copirende Zeichnung straff darüber gespannt. Letzteres geschieht mittelst der mit Flügelmutterschrauben *s* versehenen vertical in einer Schwalbenschwanz-Nut gg^1 verschiebbaren Klemmbacken dd^1 und der durch Stellschrauben *i* horizontal verschiebbaren Klemmbacken *n*.

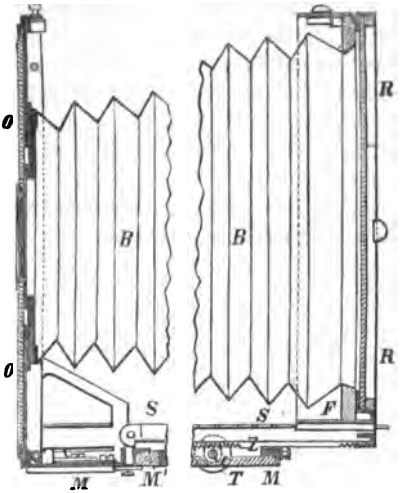
Camera nebst Zubehör, Atelier. Himly (Phot. Mitt. **23**, 211, D. P. 38684) hat an der photographischen Camera eine Vorrichtung, Hilfsbelichter genannt, angebracht, welche gestattet, während der Exposition zerstreutes Licht auf die in der Camera befindliche Platte einzuführen. Zu dem Zwecke ist in dem Objectivbrett eine Reihe von Schlitzen angebracht, durch welche das Licht, welches einen Lichtwellenbrecher zu passiren hat, auf die Platte in die Camera einfällt. Die Schlitze können durch Blenden teilweise oder ganz geschlossen werden. — Schröder (ebend. 254) giebt ein neues Verfahren, die Brennweite von Linsen und Linsensystemen zu bestimmen, an. — Unter dem Namen Rapid-Aplanat bringt Suter (ebend. 269) ein neues Objectiv in den Handel, welches bei der Prüfung an Helligkeit den Euryscopen mit dem Oeffnungsverhältnis 1:6 gleichkommt. Dasselbe gestattet die Ausarbeitung von 18/24—21/26 cm-Platten. —

Conti's Camera (D. P. 38841, Fig. 227), bei deren Construction vorzugsweise auf präcise mechanische Arbeit und Unabhängigkeit von Einflüssen der Atmosphärilien Bedacht genommen wurde, besteht aus zwei drehbar und feststellbar mit einander verbundenen Metallrahmen MM^1, einem auf dem Rahmen *M* verschiebbar gelagerten Schlitten *S*, welcher durch Zahnstange und Trieb *ZT* bewegt und durch einen federnden Riegel festgestellt wird, dem hinteren mit Führungsklötzen *F* versehenen Metallrahmen *R* zur Aufnahme der Visirscheibe, dem vorderen die Objectivplatte *O* aufnehmenden Kasten und dem Blasebalge *B*, welcher an dem vorderen Kasten drehbar

und an dem hinteren Kasten fest angebracht ist, um sowol in der Höhe als auch in der Breite benutzt werden zu können.

Zur Erzielung von mehreren Aufnahmen von gleichen oder verschiedenen Dimensionen sind in der Camera von Picq (D. P. 37587) zwei horizontal und zwei vertical über Rollen bewegliche Vorhänge angebracht, mittelst deren man jedes Mal einen kleineren Teil einer grösseren empfindlichen Platte für die Einwirkung des Lichtes freilegt. Behufs schneller Feststellung der Dimension bei Aufnahmen von gleicher Dimension dient ein mit der Cassette verbundener Maassstab.

Fig. 227.



Bei dem Exponirautomaten von Schlotterbeck (D. P. 26620)[1]) ist die den Antrieb der Belichtungsvorrichtung bewirkende Welle K mit der erhabenen Curve T nach der Mitte des Apparates verlegt worden. Ausserdem sind noch mehrere Details des Apparates durch gleichwertige Elemente ersetzt. (D. P. 36042.)

Richter und Schmidt (D. P. 35101) haben an der Camera ein Magazin für die lichtempfindlichen Platten angebracht; die letzteren werden vermittelst eines an dem Mattscheibenrahmen befestigten Zwischenstückes aus dem Magazin in die Camera gehoben.

Fig. 228.

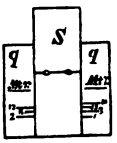
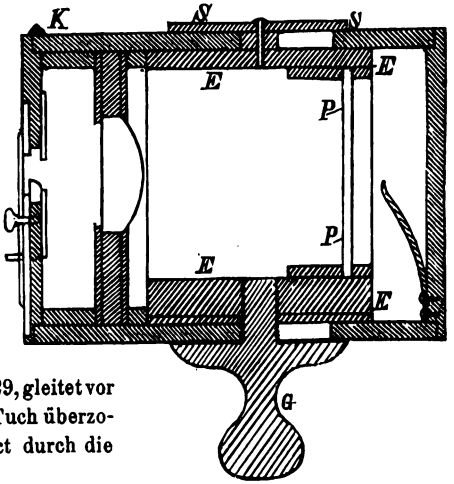


Fig. 229.



In der mit Wechselvorrichtung und Indexeinstellung versehenen Camera von v. Schlicht (D. P. 38418), Fig. 229, gleitet vor und zurück ein mit schwarzem Tuch überzogener Einsatz E, welcher direct durch die

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 476.

Griffschraube *G* bewegt und festgestellt wird. Dieser Einsatz ist vorn und hinten offen und besitzt in einer Seitenwand einen Schlitz zum Einschieben der Platte *P* aus der vorgehaltenen Cassette, sowie oben einen Schieber *S*, Fig. 228, mit Indexstrich, welcher zwischen zwei Scalen *q* gleitet. Zum Auswechseln der Platte schiebt man bei gespanntem und versichertem Momentverschluss die durch Zurückdrehen gelockerte Griffschraube vor, ersetzt die Platte durch den freiwerdenden Seitenschlitz durch eine neue, zieht die Griffschraube zurück, wodurch man gleichzeitig den Seitenspalt im Einsatze und in der Camera wieder verdeckt, schiebt zur weiteren Sicherung des Abschlusses des Lichtes einen dazu angebrachten Schiebdeckel vor und entfernt dann die leere Cassette. Um nun im gegebenen Augenblick eine Aufnahme zu machen, ist es nur erforderlich, die Sicherung des Momentverschlusses zu entfernen, die abgeschätzte Entfernung des Gegenstandes am Schieber *S* einzustellen, über das Korn *K* hinaus auf den Gegenstand zu zielen und den Momentverschluss abzudrücken.

Smith hat eine zusammenlegbare Camera mit einer Cassette für zwei lichtempfindliche Platten construirt. (D. P. 35311).

Die Stirn'sche unter der Weste tragbare photographische Camera für Momentaufnahmen, „Detectiv-Camera" genannt (D. P. 38391), besteht aus einem flachen, kreisrunden Kasten mit abnehmbarer Hinterwand und einem Objectiv, dessen verlängerbares Linsenrohr *E* oberhalb der Mitte des Kastens liegt und als Knopf für die Weste oder den Rock des Trägers benutzt wird, um bequem und unbemerkt Aufnahmen machen zu können. Als Momentverschluss bei dieser Camera dient die drehbare Platte *I* mit Radialausschnitten *S*, welche von der Spiralfeder *L* angetrieben wird und sich beim Anziehen der Schnepperfeder *K* durch Ring *Q* jedesmal um einen Ausschnitt weiter bewegt, so dass ein Teil der lichtempfindlichen Platte *P* auf einen Moment exponirt wird. Die letztere ist kreisrund und dient für mehrere Aufnahmen, indem durch Drehen des mit einem Zeiger versehenen Knopfes *B* nach einander ihre einzelnen Teile vor das Objectiv gebracht werden.

Fig. 230.

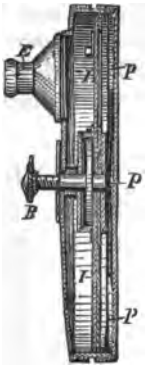
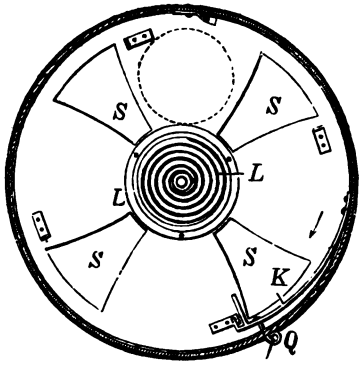


Fig. 231.



Verschlüsse. Lütken (D. P. 35100) bewirkt den Verschluss des Objectivs durch vier mit kreisrunden Ausschnitten versehene durch Gummischnur bewegte Scheiben.

Die von Prigge und Heuschkel (D. P. 37590) angegebene Verschluss- und Blendvorrichtung für photographische Objective soll hauptsächlich für Momentaufnahme dienen; dieselbe ergiebt während der ganzen Dauer des Schliesens und Oeffnens eine annähernd kreisförmige Oeffnung.

Bei der Verschlussvorrichtung für photographische Cameras mit mehreren Objectiven von Väring (D. P. 35114) ist im Innern der Camera ein Rahmen angeordnet, der so viel Oeffnungen enthält, als Objective vorhanden sind (beispielsweise 9). Der Rahmen ist mit 6 Schiebern versehen, von denen 3 vertical, die anderen 3 horizontal verschiebbar sind. Jeder der Schieber deckt also in eingeschobener Lage drei Felder oder Oeffnungen des Rahmens; demnach wird jede Oeffnung durch zwei Schieberteile gedeckt Soll eines der Felder (Objective) zur Belichtung freigemacht werden, so wird der betreffende verticale Schieber, sowie der horizontale Schieber um die Entfernung je eines Feldes herausgezogen.

Vielen Anklang findet in der Praxis der von Kruse (D. P. 39040) construirte Apparat zum Nummeriren von photographischen Platten; derselbe besteht aus der Lichtkammer, welche ein Benzinflämmchen enthält und der Nummerirkammer. In der Vorderseite der letzteren sind vier Oeffnungen, hinter welchen sich mit eingeschnittenen Zahlen versehene dünne Kupferstreifen von einer Walze auf eine andere aufwickeln lassen und eine Klappe zum Verdecken oder Aufdecken der Oeffnungen Bei Benutzung des Apparats legt der Photograph die Negativplatte in der Dunkelkammer gegen zwei einen rechten Winkel bildende Leisten an der Aussenseite des Apparates und deckt die Oeffnungen durch Verlegen der Klappe auf. Es fällt dann durch die ausgeschnittenen Zahlen Licht auft die Ecke der Negativplatte und ruft die entsprechenden Lichteindrücke hervor. Erst hierauf wird, wie üblich, das Bild hervorgerufen, so dass auch die Nummern photographisch fixirt werden.

Ein schwimmendes Atelier hat Lindner erfunden (D. P. 36486).

Photographische Reproduction. Bei dem Verfahren zur Herstellung von lithographischen und zinkographischen Druckplatten in Halbtönen (D. P 35434 Bridgwood and Son) wird die Photographie oder Zeichnung mit einer aus Wasser, Stärkemehl, Gummi, Zucker und Kaolin hergestellten Masse überzogen, wodurch ein künstliches Korn erzeugt wird. Das so vorbereitete Bild lässt man trocknen. Auf der getrockneten durchsichtigen Masse stellt man mit lithographischer Tinte und Kreide eine Durchzeichnung der Photographie oder Zeichnung her, feuchtet dann die so gewonnene Zeichnung an und zieht auf glatte, ungekörnte, angefeuchtete und erwärmte Stein- oder Zinkplatten ab. Die mit dem Abzug bedeckte Platte wird mit kochendem Wasser abgewaschen und bleibt nach dem Abwaschen 5 bis 6 Stunden ruhig stehen. Das Verfahren kann in der Weise abgeändert werden, dass die zum Ueberziehen der zu producirenden Bilder verwendete Masse keinen Zusatz von Kaolin enthält und die auf der Masse erzeugte Durchzeichnung, in gewöhnlicher Weise auf eine gekörnte Stein- oder Zinkplatte abgezogen wird.

Hösch (D. P. 39660) nimmt zur Herstellung farbiger Lichtdrucke von dem zu reproducirenden Gemälde ein gewöhnliches photographisches Negativ, copirt dasselbe entsprechend der Anzahl der herzustellenden Farbendruckplatten 4 bis 7 mal, in der Regel 5 mal, auf Silberemulsionsplatten, und retouchirt diese so mit Diapositiven versehenen Platten mit transparenten Deckmitteln in der Weise, dass unter voller Wahrung der photographischen Treue auf der einen Platte nur die dem Gelb entsprechenden Stellen des Gemäldes, auf jeder der andern nur die dem Rot, Blau, dem Neutralton und dem Schwarz entsprechenden Stellen stehen bleiben. Von diesen Platten copirt man rückwärts Negative auf Silberemulsionsplatten und stellt nach Retouche nach diesen die photographischen Druckplatten für den Farbendruck selbst her. Letztere, von welchen wie üblich über einander gedruck wird, müssen, da sie von demselben gemeinsamen ersten Negativ abcopirt sind, bei sorgfältigem Druck in ihren Bild-Linien und -Tönen vollkommen scharf aufeinander passen. Statt auf Silberemulsionsplatten zu copiren, kann man auch auf gewöhnliche Collodiumsilberplatten in der Camera einstellen.

Zur Herstellung photographischer Oel-, Aquarell- oder Kreidebilder überzieht Knappe (D. P. 38680) eine roh übermalte oder überdruckte Photographie mit einem durchsichtigen von einer gleichen Photographie in heissem Wasser abgezogenen Collodiumhäutchen, wodurch die erstere mit Schattirungen versehen wird. Um Malereien auf Leinwand nachzuahmen, stellt man auch das erste zu übermalende Bild durch Ueberziehen mit einem Collodiumhäutchen her, weil dann auf dem fertigen Bilde die Structur der Leinwand besser hervortritt.

Verschiedenes. Astronomische Photographie. v. Gotthard (Phot. Cor. **24**, 13, 109 u. 155) beschreibt die hierbei verwendeten Instrumente, die Platten, seine Erfahrungen auf diesem Gebiete, sowie die Bedeutung der Himmelsphotographie. Spitaler (ebend. 10 u. 66) hat eingehende Versuche über Mondphotographie angestellt. Wie bei den Versuchen von v. Gotthard haben sich auch hier die orthochromatischen Platten (gelb- und rotempfindliche Erythrosin-Badeplatten) sehr gut bewährt.

Photogrammetrie. Pietsch (Phot. Mitt. **23**, 94) giebt eine Entwicklung der Photogrammetrie, deren Aufgabe es ist, aus gegebenen Photographien eines räumlichen Gegenstandes seine geometrischen Projectionen abzuleiten. Die Constanten des photogrammetrischen Apparates beschreibt Dörgens (ebend. 34). Pizzighelli (Phot. Corr. **23**, 119, 199, 251 und 404) beschreibt die praktische Anwendung der Photogrammetrie und die dabei benutzten Apparate: den photographischen Theodolit und den photogrammetrischen Apparat von Vogel.

Phosphorographie. Zanger (Phot. Mitt. **23**, 28, 32 u. 282) hat mittelst mit Balmain'scher Leuchtfarbe bestrichener Platten Photographien von solchen Körpern im Dunkeln erhalten, welche vorher genügend lange Zeit belichtet worden sind. Die den dunklen Körpern exponirt gewesene Platte wird im Dunkelzimmer mit einer photographischen Trockenplatte in Berührung ge-

bracht, auf welcher bei der Entwicklung das Bild des dunklen Körpers mit allen Details erscheint. Zur Herstellung von Sternkarten eignen sich diese Phosphorescenzplatten ganz besonders gut, da mit einem Teleskop von 8 Zoll Oeffnung und 31 Zoll Focus wenige Secunden ausreichend sind, um die Platte soweit zu erregen, dass dieselbe in Contact mit einer Bromsilberplatte die Sterne bis zur neunten Grösse wiedergiebt. Sowol die Phosphorescenzplatten als auch die Gelatineplatten sensibilisirt man hierbei vorteilhaft mit Chlorophyll. — Poisson (ebend. 129) hat versucht mittelst Phosphorlösung photographisches Papier herzustellen, was in Folge der leichten Entzündlichkeit des fein zerteilten Phosphors indessen mislang.

Ulrich Sachse.

XLIV. Apparate.

1. Zerkleinerungs-Apparate.

Eine von Packard in Brooklyn angegebene Vorrichtung zum Zerkleinern von Erz, Gestein und dgl. besitzt in einem äusseren, drehbaren Gehäuse *a* einen inneren mit Zufuhrwegen *g i* derart versehenen Körper *e*, dass sich eine kreisförmige Zerreibungsfläche zwischen dem ausgebauchten Teile des

Fig. 232.

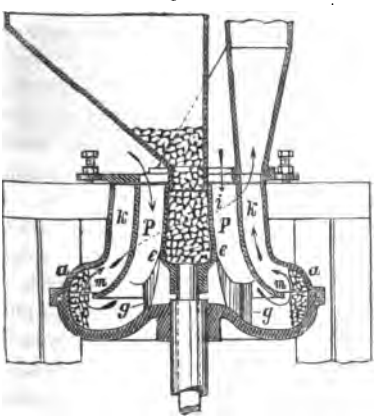
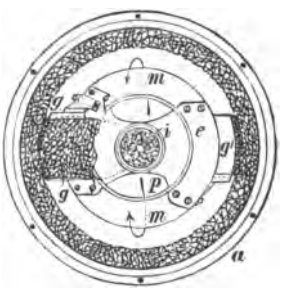


Fig. 233.

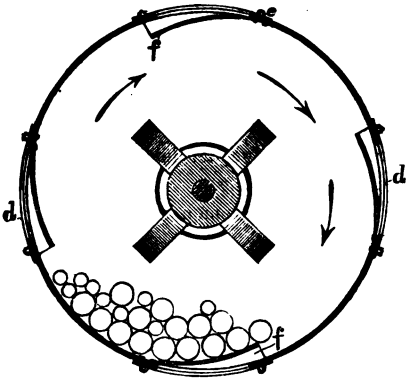


sich drehenden Gehäuses *a* und den Mündungen der Zufuhrwege *g i* bildet. Das zerriebene Pulver wird mittelst eines Sauglüfters durch den zwischen dem Körper *e* und Gehäuse *a* verbleibenden Raum *k* aus der Maschine entfernt. Die angesaugte Luft tritt hierbei durch die an dem Körper *e* angeordneten Luftwege *p* in die Maschine und wird durch die zwischen den Zufuhrwegen *g* und *i* befindlichen Zungen *m* an der Zerreibungsfläche vorbeigeleitet. (D. P. 37817).

Jehnisch in Bromberg bringt in dem Umfange der Trommel von Kugelmühlen Aussparungen an, welche durch Siebe *d* verschlossen sind. Ueber den Sieben *d* sind spiralig nach innen verlaufende stärkere Siebplatten *f*

angeordnet, welche die Siebe *d* vor der Berührung mit den Kugeln schützen. (D. P. 38036, Fig. 234).

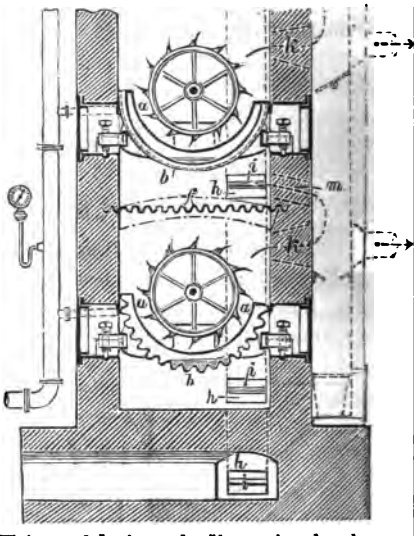
Fig. 234.



2. Trockenvorrichtungen.

Bei dem Trockenapparat von Ed. Theisen in Lindenau-Leipzig sind die zum Trocknen dienenden Mulden *a* mit rotirenden Schaufeln versehen.

Fig. 235.



Die Heissluft tritt durch die mittelst Klappen *i* regulirbaren Canäle *h* ein und wird so geführt, dass sie auf den Dampfmantel *b* der Mulde und durch den Canalboden *f* auf den unter diesem liegenden Muldenraum einwirkt. Hierdurch wird die Condensation der während des Trockenprocesses entwickelten Dämpfe verhindert. Die im Muldenraum entwickelte Hitze wird durch Canäle *k m* in den Heizcanal *h* einer darüber oder daneben liegenden Mulde geleitet. (D. P. 36270).

3. Filtration und Extraction.

Rabitz in Hamburg hat sein Trommelfilter[1]) abgeändert. Auf der drehbaren Welle *d*, Fig. 236, sitzen Trommeln *b* übereinander, welche unähnlich den früher angegebenen an ihrem Umfange geschlossen sind, während ihre Seiten aus Siebböden mit darauf befestigten Filterplatten *c* bestehen. Die zu filtrirende Flüssigkeit dringt von unten und von oben in die Trommeln *b* ein, steigt in der Welle in die Höhe und wird so in das Reservoir *f* geleitet, von wo sie durch *h* abfliessen kann. Zum Reinigen der Filterplatten *c* sind die Bürsten *i* fast diametral durch das Gehäuse *a* gelegt, und zwar so, dass sie beide Filterflächen jeder Trommel *b* berühren; bei der einen Bürste sind also die Borsten nach unten, bei der anderen nach oben gekehrt. Beim Drehen der Welle *d* wird der Filterschmutz von den Platten *c* abgebürstet. (D. P. 38426).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 451.

Eine von A. Koellner in Neumühlen bei Kiel construirte Filtrirpumpe besitzt einen hohlen Tauchkolben, welcher oben mit einer Erweiterung zum

Fig. 236.

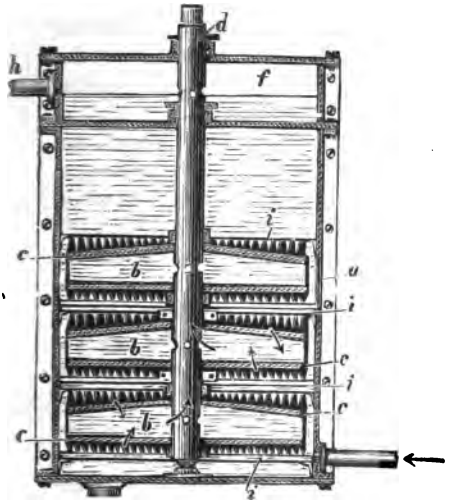
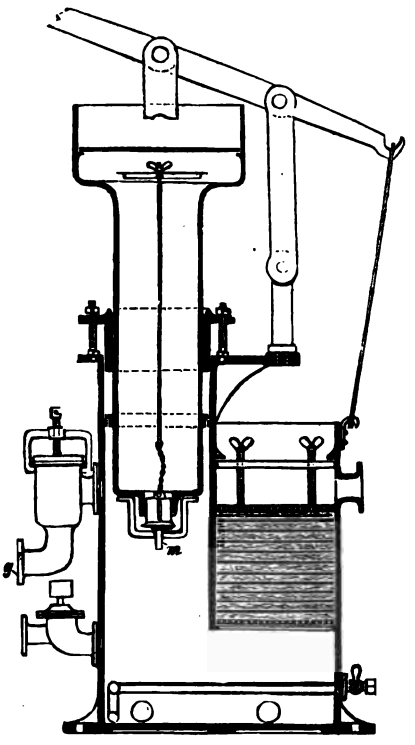


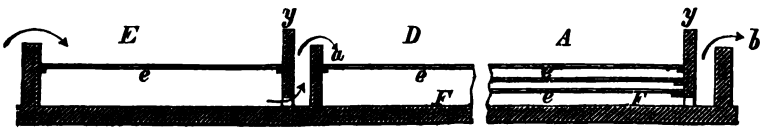
Fig. 237.



Einfüllen der zu filtrirenden Flüssigkeit und unten mit einem sich nach dem Raum unter dem Tauchkolben öffnenden feststellbaren Ventil *m* versehen ist, sodass durch Heben des Kolbens die Druckhöhe der durch das Filter gehenden Flüssigkeit geändert wird. Nach Festschrauben des Ventils *m* kann durch Auf- und Abbewegen des Kolbens Flüssigkeit durch das Saugventil *g* angesaugt und durch das Filter gepresst werden. (D. P. 39224; vgl. auch S. 364).

Fliessbach in Kurow, Pommern, benutzt zur Entfärbung und Filtration von Flüssigkeiten Faserstoffe, auf welchen fein verteilte Kohle durch Einwirkung saurer Salze, Thonerdesalze oder Thonerde, indem diese Stoffe in Wasser gelöst oder suspendirt werden, niedergeschlagen ist. Auch Asbest

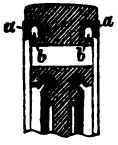
Fig. 238.



kann in gleicher Weise mit fein verteilter Kohle durchsetzt werden. Zur Erzielung einer grösseren Porosität wird dieses Filtrirmaterial sodann unter

Luftabschluss geglüht. Dasselbe wird auf durchlochten Platten *e* der Abteilungen *A* bis *E* des Filtrirbassins ausgebreitet. Die Abteilungen sind durch Querwände *y*, welche nur unten einen Durchlass besitzen, und etwas niedrigere Querwände *a* gebildet. Die zu filtrirende Flüssigkeit durchströmt das Bassin von *E* bis *A* in der Richtung der Pfeile, dabei das Filtrirmaterial jeder einzelnen Abteilung *E D* u. s. w. passirend, und verlässt gereinigt bei *b* das Bassin. (D. P. 37082).

Fig. 239.



Dehne in Halle a. S. benutzt zur Abdichtung der Platten von Filterpressen für hohen Druck U-förmige Stulpen *a*, welche in einer ringsum laufenden Nut *b* liegen und ein wenig über die Plattenfläche hervorstehen. (D. P. 38376, Fig. 239).

Ein Filterpressenverschluss von Haenel in Sudenburg besteht aus einem Handrade mit Spindel *C* (Fig. 240), welche im Kopfstücke *D* gelagert und mit diesem drehbar verbunden ist, und auf welcher sich eine Mutter bewegt, die mit den Enden zweier einarmiger Hebel *A* gekuppelt ist. Zwischen letzteren und dem Kopfstücke *D* befinden sich Stahlbacken *E* und übertragen den Druck auf das Kopfstück *D* und somit auf das Dichtungsmittel. (D. P. 37941).

Fig. 240.

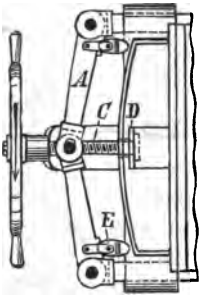
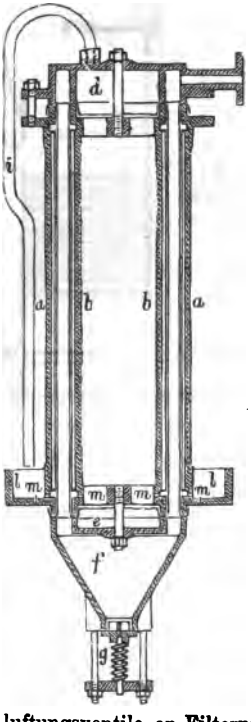


Fig. 241.



Bei der ringförmigen Filterpresse Fig. 241 von E. Wagner in Freiburg werden die Fiterflächen durch die conaxialen inneren und äusseren Mantelflächen von in einander angeordneten Cylindern *a* und *b* gebildet, welche gerieft und mit schlauchförmigen Filtertüchern bekleidet sind. Die Festklemmung der an den Enden umgelegten schlauchförmigen Filtertücher wird durch die angeschraubten Deckel *d* und *e* und das Mundstück *f* bewirkt. Der Schlamm tritt unter Druck bei *h* ein, durch *f* und das Ventil *g* aus, während der Saft teils durch die Oeffnungen *m*, teils durch m^1 und das Rohr *i* in das Gefäss *l* fliesst. (D. P. 34760).

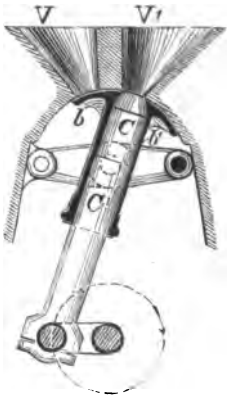
Blancke & Co. in Merseburg bringen Entluftungsventile an Filterpressen an. (D. P. 34530)

Fritz Müller in Esslingen hat an seiner continuirlichen Presse[1]) die durch Gestänge gesteuerten Schieber ersetzt durch die mit dem Presscylinder

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 485.

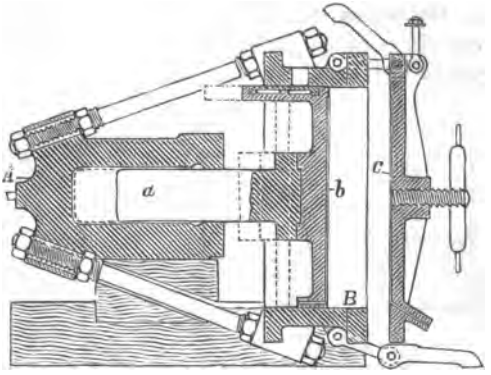
C fest verbundenen Schieber b b^1 ersetzt. Der drehbar angeordnete Presscylinder wird beim Hin- und Hergange des Kolbens C^1 in schwingende Bewegung versetzt, um das an ihn sich anschliessende Einlassrohr V und Auslassrohr V^1 durch die Schieber bei jedem Kolbenhube wechselweise zu öffnen und zu schliessen, so dass bei der Zurückbewegung von C^1 das Pressgut aus V in den Cylinder C fällt und bei der Vorwärtsbewegung durch V^1 in das Seiherrohr gedrückt wird. (D. P. 35781).

Fig. 242.



Eine von John Foulis in Musselburgh an gegebene Presse zum Entwässern von Rückständen (Fig. 243) besteht aus einem hydraulischen Presscylinder A und einem damit verankerten, mit lösbarem Deckel c zum Herausschaffen des Pressgutes versehenen Entwässerungscylinder B, zwischen denen sich der den hydraulischen Druck an dem einen Ende a empfangende und mit dem anderen Ende b auf die zu entwässernden Stoffe übertragende Kolben befindet. b und c sind mit Filterriefen und Filtertüchern versehen. (D. P. 35260).

Fig. 243.



Ph. Mayfarth & Co. in Frankfurt a. M. haben eine Presse mit Gegendruckfeder an der Pressschraube construirt (D. P. 36574).

Ein Filtrirapparat von J. Fischer in Wien besteht aus einem liegenden sich nach unten dreiseitig vertiefenden Cylinder mit kreisrunden Filterkammern. Zwischen den mit Sieben belegten Filterkammern rotiren Bürsten. Der von den Filterflächen entfernte Niederschlag oder Schlamm sammelt sich am Boden des Apparates und wird durch die Transportschnecke abgeführt.

Jos. Fischer in Wien hat Neuerungen an seinem Apparat zum Abwässern und Schlämmen[1]) (von Stärke) angebracht. In dem Schlämmapparat a des D. P. 20237 sind Siebe sowol für die zulaufende wie für die ablaufende Flüssigkeit angeordnet. Um den sich an den Wandungen des Apparates ansetzenden Teil des Niederschlages nach unten zu befördern, kann im Apparat eine mit Borsten versehene Schnecke k, deren Borsten die Wandungen des Apparates streifen, angebracht werden, Fig. 244. Um den Lauf der Flüssigkeit zu verlangsamen und ein Aufrühren zu verhindern,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 270.

Luftab
teilun
durch
nied
das
I
a-

530

werden in den Apparat verticale Cylinder m n oder Zwischenwände r Fig. 245, eingesetzt, welch' letztere, wenn sie hohl gemacht sind, gleichzeitig als Kühlapparat dienen können, indem durch dieselbe Kühlwasser und die zu klärende Flüssigkeit durch den Apparat in der Richtung der Pfeile geleitet wird (D. P. 32459).

Fig. 244.

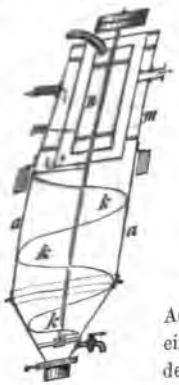
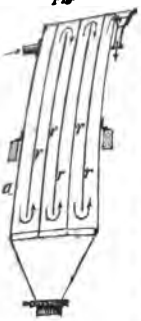


Fig. 245.



Fr. Reese in Dortmund hat eine Maschine erfunden, welche das Heben, Filtriren, die chemische Behandlung, Erwärmung oder Abkühlung von Flüssigkeiten besorgen soll. Auf der gemeinschaftlichen Achse *A B* ist gleichzeitig eine Kreiselpumpe *X* (Fig. 246), eine mit Filtermantel *m* versehene Centrifuge *D*, sowie der mit Luftzuführungsöffnungen *d* versehene Ventilator *D* montirt. Die zu behandelnde Flüssigkeit steigt aus Reservoir *C* durch die Oeffnungen *a* in die Kreiselpumpe, durch Canal *b* in die Centrifuge *Y*; von hier wird sie durch den Filtermantel *m* in den Raum *s* zwischen Centrifuge und Ventilator gebracht, von wo sie durch Rohr *e* abfliesst. Centri-

Fig. 246.

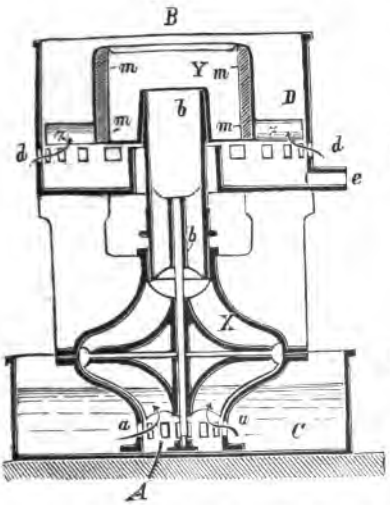
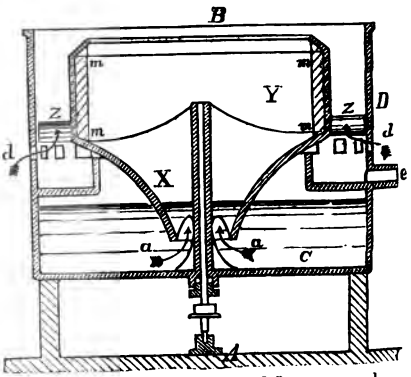


Fig. 247.



fuge und Kreiselpumpe können auch direct mit einander verbunden sein, wie dies durch (Fig. 247) veranschaulicht wird. Mehrere solcher Maschinen können auch systematisch zu einer Betriebsvorrichtung behufs Erzielung continuirlicher Behandlung von Flüssigkeiten vereinigt werden, so dass die Flüssigkeit sämtliche Maschinen bis auf diejenige, bei welcher das Filtermaterial erneuert wird, und welche deshalb ausgeschaltet ist, durchläuft (D. P. 35616).

Karl Möller in Kupferhammer bei Brackwede hat Neuerungen an seinem Gas- und Dampffilter[1]) angebracht. Wenn derselbe direct in den Raum verlegt wird, in welchem die Gase erzeugt oder gesammelt

Fig. 248.

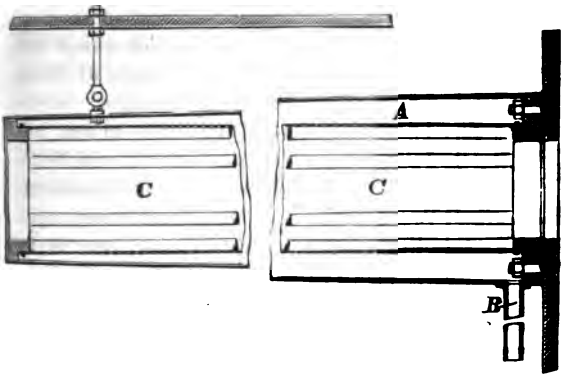
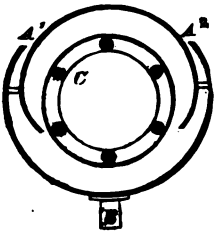


Fig. 249.



werden, so kann das die Filterrohre C umschliessende Gehäuse A ganz fortbleiben oder durch ein geschlitztes $A^1 A^2$ ersetzt werden. Durch diese Schlitze wird das Gehäuse in zwei Teile zerlegt; zwischen beiden Teilen entstehen bei A^1 und A^2 Canäle, welche sich von aussen nach innen erweitern, um den von dem Gase mitgerissenen Schaum zu verteilen und zum Abfliessen zu bringen. Die hierbei abgeschiedene Flüssigkeit läuft alsdann durch Rohr B ab, das eventuell bis auf den Boden der wallenden Flüssigkeit geführt wird, über welcher das Filter aufgehängt ist (D. P. 34966).

Beth in Stockelsdorf, Oldenburg, hat eine Staubfilter mit selbstthätiger Reinigungsvorrichtung construirt (D. P. 38396).

4. Verdampfen, Destillation und Absorption.

Ein Verfahren zum Expandiren von Gasen und Verdampfen von Flüssigkeiten durch directe Vermischung mit heissen Gasen von P. J. Ball in London (Engl. P. 4023, 1885) besteht wesentlich darin, dass die zu verdampfende Flüssigkeit in feiner Zerteilung, in Form eines Sprays oder dgl. direct mit der Flamme eines Gases oder hocherhitzten Verbrennungsproducten in Berührung kommt. In den Gasbrennern soll ein stärkerer Druck herrschen, als in dem Raume, in welchem der Flüssigkeitschauer mit den Gasen zusammentrifft.

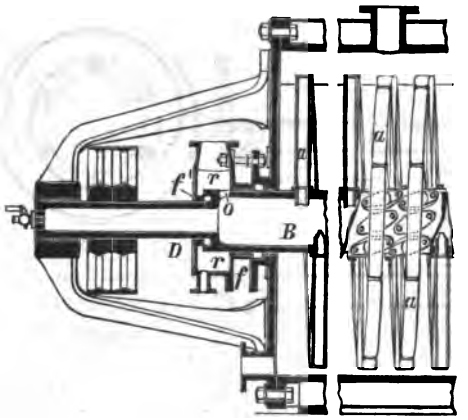
Pearce in London will die zum Verdampfen und Destilliren von Flüssigkeiten erforderliche Wärme durch Reibung erzeugen und hat einen dahin zielenden Apparat im D. P. 35864 beschrieben.

R. Ilges in Bayenthal. Verdampfapparat mit durch Dampf beheizten horizontalem Rührwerk (D. P. 37241). Der Einlass des Dampfes und der Auslass des Condensationswassers erfolgt durch eine Doppelstopfbüchse D

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 452.

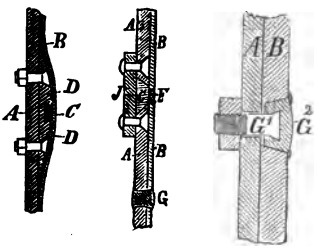
mit einem äusseren gegen den Apparat abdichtenden und einem inneren gegen die hohe Welle abdichtenden Verdichtungsflantsch ff^1 sowie durch Oeffnungen o in der Welle, welche in den ringförmigen Teil r der Stopfbüchse überleiten. Die Heizarme a des Rührwerks besitzen die Form von spitzwinkligen Kreisschnitten und bilden zusammen eine um die Welle B gelegte Schraubenfläche. Die Mündungsstutzen ragen in die Höhlung der Welle hinein und sind schief abgeschnitten, derart, dass das Condensationswasser nicht wieder in die Heizarme zurückfliessen kann.

Fig. 250.



Zur Bekleidung von Kesselwänden A (Sulfitkocher) mit einem Weichbleifutter B werden nach dem D. P. 37025 von Eugen Baron Ritter und K. Kellner in Podgora Hartbleistreifen C an der Wand befestigt, auf welche das Futter gelötet wird. Die Streifen C werden gehalten durch die mit einer Nut versehenen, aus einem Stück (Fig. 251) bestehenden oder aus zwei Teilen zusammengesetzten Eisenringe D, oder durch die Anordnung der Laschenverbindung J (Fig. 252), wobei die schräg zugerichteten Kesselwände einen schwalbenschwanzförmigen (trapezoïden) Raum für das Hartblei C schaffen. Zur grösseren Sicherung des Weichbleifutters an der Kesselwand dienen Hartbleiniete G (Fig. 252) oder Eisenbolzen G^1 (Fig. 253) mit Hartbleiköpfen G^2, ferner das Bleilot F (Fig. 252) für die Weichbleiplattenzwischenräume und raspelartiges Aufhauen der Kesselwand.

Fig. 251. Fig. 252. Fig. 253.



Um an Blei-Vacuumapparaten das Bewässerungsrohr und andere Hohlräume mit dem massiven Bleimantel aus einem Stück herzustellen, wenden Kessler & Sohn in Bernburg Kernstücke an, welche aus festgestampftem Kochsalz gebildet sind, das von einer dünnen Zink- oder Weissblechwand umgeben ist und nach dem Guss durch warmes Wasser aus dem Hohlraum ausgelaugt wird. (D. P. 37413.)

L. Rohrmann in Krauschwitz und Max Hiller in Berlin haben ihren Absorptionsapparat[1]) modificirt. Die Gasleitungsrohre $b\,b^1\,b^2$ . . . sind

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 457.

nach der Mitte der Abteilungen $c\ c^2$ . . . zu verlängert und tragen an ihren nach unten gebogenen Enden stralenförmig angesetzte durchlöcherte Verteilungsrohre m m^1 m^2 . . ., welche auch durch ein spiralförmig gewundenes Rohr ersetzt werden können (Fig. 254). Oder über die Gasleitungsrohre $b\ b^1$ ist eine Haube $l\ l^1$ . . . gestülpt, welche seitlich angesetzte durchlöcherte Verteilungsrohre m, m^1 m^2 . . . trägt (Fig. 255). Oder aber die Ueberlaufrohre und Gasleitungsrohre sind in folgender Weise mit einander combinirt (Fig. 256). In dem unteren Gefäss D befindet sich ein Gestell F^1, auf welchem der doppeltmuldenförmige Einsatz F ruht. Die untere Mulde desselben F^3 bildet mit dem umgebogenen Rande des Deckels der Abteilung D einen Wasserverschluss nach D zu; die obere Mulde F^2 bildet mit der umgestülpten Haube $E\ E^1$ . . . einen Wasserverschluss. Ueber diese Haube E E^1 . . . ist sodann die mit den Vertheilungsröhren m versehene Haube $R\ R^1$ . . . gestülpt. Die Flüssigkeit steigt aus Abteilung $C\ C^1$ . . . in den tüllenartigen Rand $c^1\ c^2$ in den Wasserverschluss F über und läuft von hier entweder direct nach Abteilung D oder zunächst erst nach dem Verschluss F^3 und von hier nach D über. (D. P. 37593).

Fig. 254.

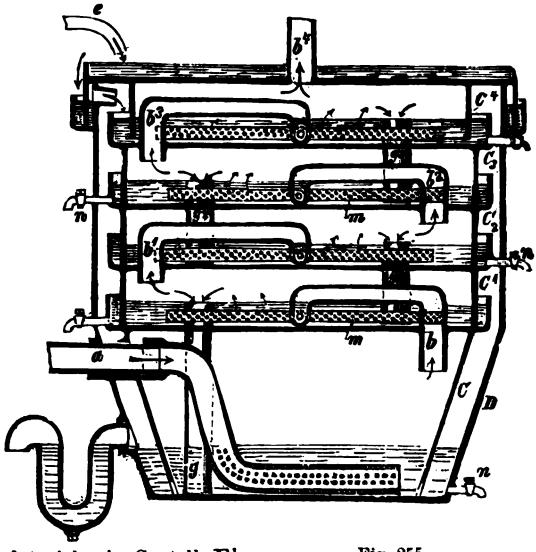


Fig. 255.

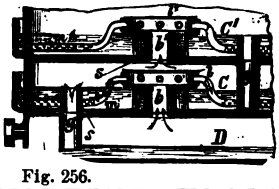
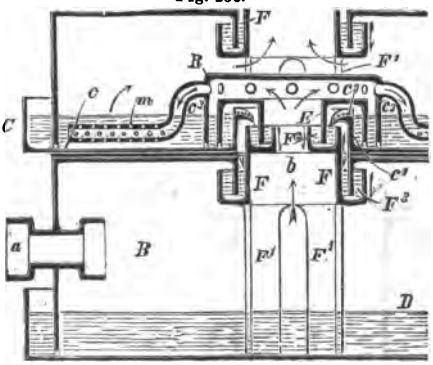


Fig. 256.



Ein von G. Lunge in Zürich und Ludwig Rohrmann in Krauschwitz erfundener Apparat zur gegenseitigen Einwirkung von Gasen und Flüssig-

keiten oder festen Körpern besteht aus einem Bodentroge *A* (Fig. 257) mit einer Rinne *b*, in welcher der untere Rand *c* der ebenfalls mit einer Rinne *e* versehenen Platte *B* steht. In der Rinne *e* dieser Platte B^1 steht wieder der untere Rand *c* einer zweiten Platte *B* u. s. f. bis zur Deckplatte *C*. Die Platten *B* haben zu einander versetzte, mit Wülsten umgebene Durchbohrungen *d*, durch welche die betreffende Flüssigkeit aus *f* über *C* herabfliesst; die untere Fläche der Platten *C* und *B* ist geneigt, so dass die höchste Stelle jedesmal unter den Löchern *d* liegt; dieselbe ist ausserdem mit Verteilungsrinnen *o* (Fig. 258) versehen. Durch die aus Rohr *g* kommende Flüssigkeit wird in den einzelnen Rinnen *e* bezw. *b* vermittelst der Ränder *c* hydraulischer Verschluss erzielt; die überflüssige Flüssigkeit fliesst durch *h* ab. Bei *a* strömt das zu absorbirende Gas, bei *f* die Absorptionsflüssigkeit ein, bei *k* aus.

Fig. 257.

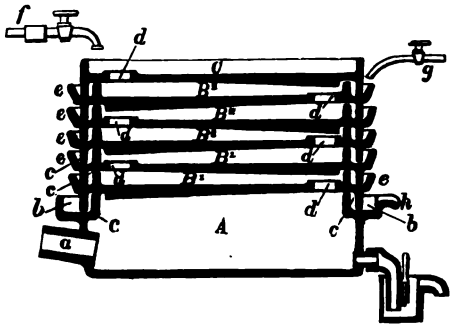


Fig. 258.

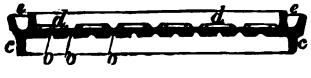
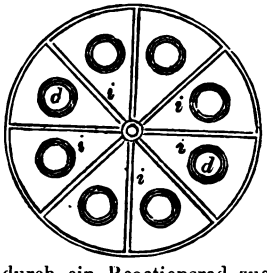


Fig. 259.



An Stelle der Durchbohrungen *d* können die einzelnen Platten auch mit zahlreichen zu einander versetzten Löchern und mit Verteilungsrippen *i* (Fig. 259) versehen werden. Die Absorptionsflüssigkeit wird der Deckplatte *C* vorteilhaft durch ein Reactionsrad zugeführt. (D. P. 35126).

E. Spandau in Magdeburg, Rieselcondensator (D. P. 35861). Ueber den Rieselcascaden *C D* und der Dampfeinströmungsöffnung *A* ist ein Sieb *B* zur Verteilung der durch D^1 eintretenden Condensationsflüssigkeit angebracht. Das Sieb ist auf der Achse *E* befestigt, so dass es behufs Reinigung herumgedreht werden kann. Infolge der eigentümlichen Anordnung der Sieblöcher (Fig. 261) wird der Dampf gehindert, gleich nach dem Einströmen durch *A* nach oben zu steigen, sondern wird gleichmässig verteilt.

Fig. 260.

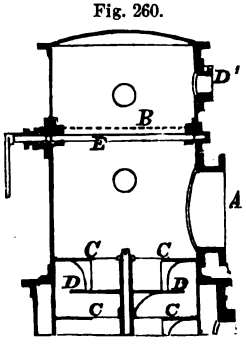
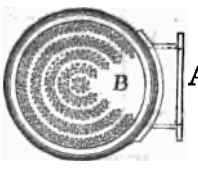


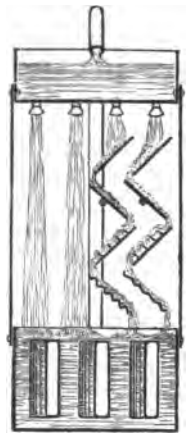
Fig. 261.



Eine Neuerung an Etagen-Condensatoren von W. Kuntze in Körbisdorf bezieht sich auf die Befestigung der halbkreisförmigen Etagenteller (D. P. 36240).

Bei dem Condensations- und Kühlapparat von Theisen in Lindenau-Leipzig, Fig. 262, wird das Kühlwasser in einem Gefässe, in welchem gewellte flache Condensationskörper für Dämpfe liegen, dadurch beständig abgekühlt, dass man es mittelst einer Pumpe beständig über Rieselflächen, welche über dem Gefässe angeordnet sind und aus Platten, Tellern, Scheiben, durchlochten Platten oder dergl. bestehen können, herabrieseln oder auch frei fallend durch Brausen zerstäuben lässt (D. P. 37250).

Fig. 262.

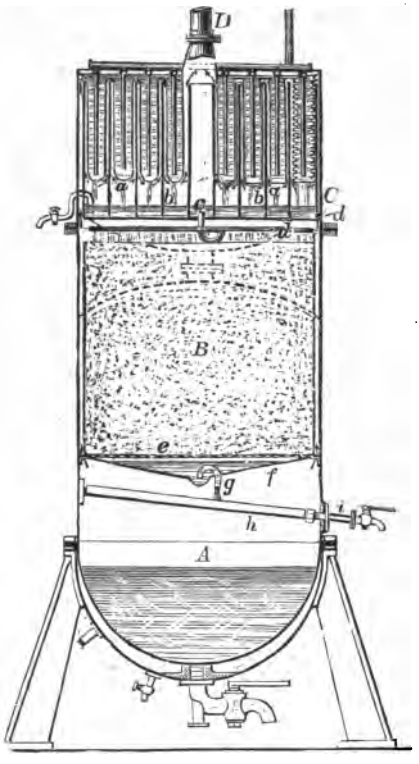


H. Habich in Veckerhagen. Verfahren und Apparat, den beim Gefrieren einer wässerigen Flüssigkeit ungefrorenen Teil aus dem Eise zuentfernen. (D. P. 36389). In Rohren, welche sich in einem mit kalter Lauge gefüllten Kasten befinden, wird die betreffende Flüssigkeit zum Gefrieren gebracht. Dann wird der flüssig gebliebene Teil nach einem darunter befindlichen Behälter abgesogen. Die Luft, welche dabei durch die Rohre hindurch gesaugt wird, ist in einem Kühlapparat abgekühlt worden; dieselbe wird durch einen herablassbaren Trichter den Gefrierrohren zugeführt. Ist alle Flüssigkeit aus dem Eise entfernt, so saugt man durch die Gefrierrohre warme Luft, um den Apparat möglichst schnell wieder in Betrieb setzen zu können.

Bernhardi in Leipzig. Kühl- und Ablassvorrichtung an Extractions- und Destillirapparaten. (D. P. 37191, Fig. 263 auf folg. S.). Die in dem Kochgefäss *A* sich entwickelnden Dämpfe steigen, das eingesetzte Materialgefäss *B* umspülend, in den Kühler *C*. Dieser besteht aus mehreren kreisförmigen, concentrischen bezw. allmälig sich verkleinernden in sich geschlossenen, niederhängenden Taschen *a*, deren jede einen gesonderten, durch eine Stellvorrichtung regulirbaren Wasserzufluss besitzt. In diesen Kühler ist ein geschlossener Boden derartig eingesetzt, dass er mit seinen aufrecht stehenden, ringförmige Kammern bildenden Zargen *b* zwischen die Abstände der einzelnen Taschen *a* greift. Der vom äusseren Umfange des Kühlers in diesen eintretende Dampf ist gezwungen, den ihm durch die Zargen *b* vorgeschriebenen Weg zurückzulegen, bestreicht die ihm dargebotenen Kühlflächen derart, dass die heissesten Dämpfe die äusserste Tasche, mithin die grössten Kühlflächen zuerst treffen und die dann abgekühlteren Dämpfe auch kleineren Kühlflächen begegnen. Nicht condensirter Dampf verlässt den Kühler durch Rohr *D*; die Condensationsproducte setzen sich an den einzelnen Taschen *a* ab und tropfen von jeder Tasche gesondert ab. Um dieses gesonderte Abtropfen an den einzelnen Taschen noch mehr zu vereinzeln, sind an letztere Drähte gelötet, welche in zwei Enden auslaufen und

so zwei getrennte Abtropfstellen geben. Die Condensationsproducte sammeln sich am Boden der durch die Zargen *b* gebildeten Kammern, und da letztere dicht über dem Boden durch Durchbrechungen der Zargen mit einander verbunden sind, so wird der Ablauf *c* den gemeinsamen Ausfluss herstellen. Der Ablauf *c* ragt über die Verbindungsöffnungen der Zargen *b* hinaus, so dass das in den Kammern sich ansammelnde Condensationsproduct selbst einen Verschluſs der Zargendurchbrechungen gegen den circulirenden Dampf herstellt. Durch den Ablauf *c* gelangt das Condensationsproduct in die gelochte Spirale *d* und tropft aus dieser auf das zu extrahirende Material *B*, sammelt sich, den Siebboden *e* durchfliessend auf dem Trichterboden *f* und steigt durch Syphon *g* nach der drehbaren Rinne *h* über, welche ihren Abfluss bei *i* hat, so dass man jederzeit im Stande ist, die Extractionsflüssigkeit zu untersuchen. Soll keine Probe durch *i* genommen werden, so wird die Rinne herumgedreht, so dass die Condensations- bezw. Extractionsflüssigkeit direct wieder in das Kochgefäss *A* zurückfliesst. Fallen die Durchbrechungen der Zargen *b* fort, so treten an deren Stelle durch Wasserverschluss abgeschlossene Ablassvorrichtungen, welche eine getrennte Abführung des Condensationsproductes der einzelnen Taschen *a* gestatten.

Fig. 263.



5. Centrifugen.

Hertel und Miller in Wurzen haben eine stetig wirkende Centrifugal-Filterpresse construirt (D. P. 38189), in welcher das Füllen mit zu centrifugirender Substanz, das Auslaugen und Entleeren der Kuchenmasse selbstthätig bewirkt wird.

Bei dem Centrifugenfilter von Jäger in Könkendorf bei Pritzwalk erfolgt die gleichförmige Verteilung des die Innenwand der Trommel überziehenden Filtermaterials entweder unter Anwendung eines Filtertuches, dessen Poren mit einer in Wasser löslichen Substanz vorläufig verschlossen

werden, oder mit Hilfe eines auf die Filtermasse einwirkenden Wasserstrals (D. P. 38236).

Rothe in Breitenau bei Oederan legt um das Centrifugengefäss *A*, Fig. 264, eiserne Reifen *a*, die das Gefäss gegen Zerspringen schützen, dann aber auch zum Halten der Regulirringe *b* dienen. Letztere stehen mit ihrem inneren Umfange etwas vom Mantel des Gefässes *A* ab und ruhen entweder frei auf den Reifen *a* oder sind mittelst der Kettchen *c* aufgehängt. Wird nun die zu schleudernde Waare ungleichmässig im Gefässe *A* verteilt, so werden sich die Ringe *b* so einstellen, dass sie das Gleichgewicht herstellen. Hierbei legen sie sich an die überlastete Seite des Gefässes an und verhindern somit zugleich das Zerspringen des letzteren (D. P. 34153).

Fig. 264.

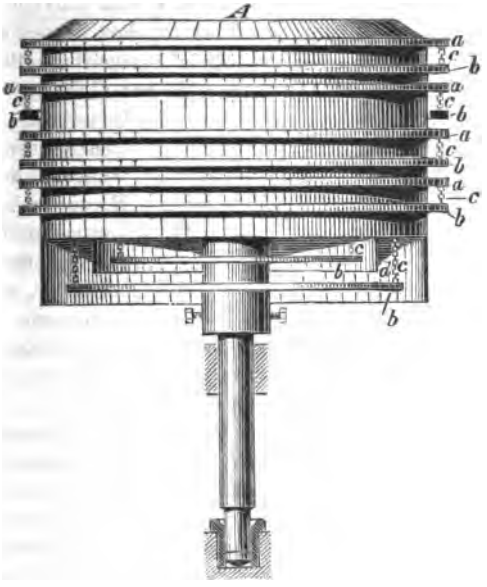
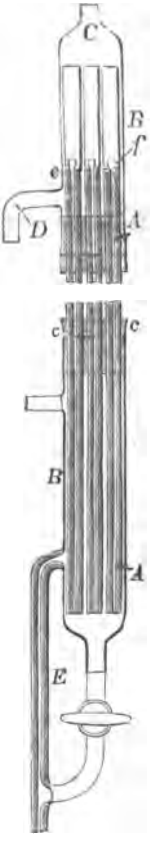


Fig. 265.



6. Luftpumpen und Hygrometer.

W. F. Donkin in London lässt bei Quecksilber-Luftpumpen, Fig. 265, das Quecksilber durch feine seitliche Oeffnungen *e* in die an beiden Enden offenen Fallröhren *A* eindringen. Letztere sind so eingerichtet, dass sie an der Eintrittsöffnung im Innern eine Kammer *f* besitzen, an welcher sich das eindringende Quecksilber ansammelt, und über deren Kante es regelmässig überfliesst, um in aufeinanderfolgenden Tropfen gleichmässig durch die Fallröhre zu fallen. Der obere Teil der Fallröhren ist in ein Gehäuse *B*

eingeschlossen, welches sowol mit dem Quecksilberbehälter (durch die Ansatzröhre *D*), als auch mit dem zu entleerenden Gefässe (durch die Röhre *C*) in luftdichte Verbindung gesetzt wird. Die Fallröhren werden von dem in das Gehäuse eindringenden Quecksilber umhüllt und tauchen mit ihren seitlichen Oeffnungen *e* in dasselbe ein. Das untere Ende der Fallröhren wird von dem Gehäuse B^1 umschlossen, in welches das Quecksilber fällt und welches selber durch den Abfluss des letzteren durch eine als Sprengel'sche Pumpe wirkende Röhre *E* luft- bezw. gasleer gehalten wird (D. P. 35433).

Paul Clerc in Paris. Vacuumpumpe. Zwischen dem zu evacuirenden Gefäss *V* und einer Luftpumpe ist der zum Teil mit Quecksilber gefüllte, bewegliche Rohrring *A B* eingeschaltet. Behufs des Entleerens von *V* fasst man den Griff *H* und bewegt den Ring so, dass dessen Achse den Mantel eines Kegels beschreibt. Hierbei schiebt das Quecksilber die vor *C*, bezw. vor *V* befindliche Luftmenge in der Richtung von *A* nach *B* vor sich her und in das Gefäss *E*, von wo aus dieselbe durch eine mit dem Schlauch *N* verbundene Luftpumpe entfernt wird. Der Knick *M* bleibt stets mit Quecksilber gefüllt, so dass die Rohre *C* und *D* nicht mit einander in Verbindung treten (D. P. 36447).

Fig. 266.

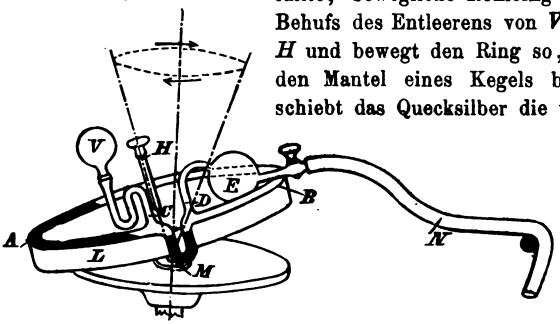


Fig. 267.

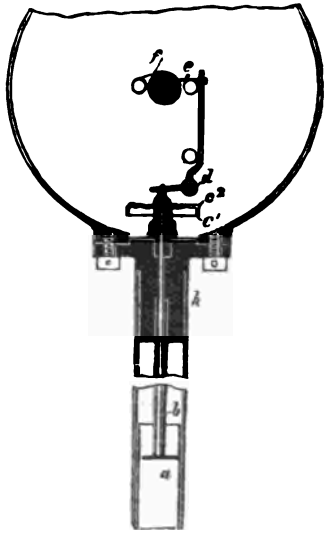
Don Antonio Bonino in Ivrea hat folgenden Apparat zur Messung der Verdunstung angegeben. Die verdunstende Flüssigkeit wird durch den Druck der Atmosphäre aus dem Gefäss *A* in den aus porösem Material hergestellten Hohlkörper *B* gedrückt und die Menge der durch diesen Hohlkörper verdunstenden Flüssigkeit an der Abnahme der Flüssigkeit in *A* gemessen. *A* ist zu diesem Zweck mit einer Scala versehen. Das Maass der Verdunstung hängt von dem Feuchtigkeitsgehalt der den Hohlkörper umgebenden Luft ab; möglichenfalls kann das Niveau in *A* auch steigen. Durch einen in dem Flüssigkeitsbehälter *A* befindlichen Schwimmer, welcher mit einem Schreibstift verbunden ist, kann auf einer sich drehenden Papiertrommel die selbstthätige Registrirung bewirkt werden. (D. P. 37702.)

7. Thermometer, Wärmeregulatoren.

Bei einem von Schäffer & Budenberg in Buckau-Magdeburg angegebenen Thermometer wird die Ausdehnung der

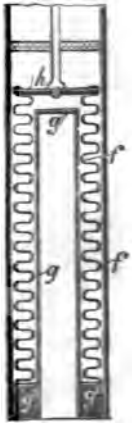
Flüssigkeit auf zwei dicht übereinandergelagerte, gleichgeformte dünne Metallplatten c^1 und c^2 übertragen. Der Raum zwischen diesen Platten c^1 und c^2 ist äusserst gering bemessen, so dass nur eine sehr geringe Menge Flüssigkeit nötig ist, um denselben auszufüllen. Durch ein Rohr *b*, welches sich an die durchbohrte untere Platte c^1 anschliesst, steht der Raum zwischen c^1 und c^2 mit dem der Wärmequelle ausgesetzten Flüssigkeitsbehälter *a* in Verbindung. Von der oberen Platte c^2 wird die Plattenausdehnung durch eine beliebige Vorrichtung *d e f* auf ein Zeigerwerk übertragen. Das ganze System *a b* c^1 c^2 ist mittelst einer unter der Platte c^1 befindlichen Schraube in das äussere Metallstück *h* eingeschraubt, so dass die Ausdehnung des Metallrohres *b* ohne directen Einfluss auf die Zeigerstellung bleibt. (D. P. 37362.)

Fig. 268.



Prossdorf & Koch in Leipzig bringen elektrische Leitungsdrähte bei den einzelnen Graden des Thermometers an und schalten in dieselben elektromagnetisch bewegte Schreibvorrichtungen ein, welche auf einem durch Uhrwerk bewegten Papierstreifen Zeichen machen. Auf der Minutenzeigerachse dieses Uhrwerks sitzt ein an seinem Umfange mit einer Anzahl Contactfedern versehenes Rad; die Contactfedern schleifen nacheinander über die isolirten Enden der genannten Leitungsdrähte. Wenn zu der Zeit, wo eine Contactfeder ein Drahtende berührt, der zugehörige Stromkreis beim Thermometer geschlossen ist, so wird die zugehörige Schreibvorrichtung bewegt und an einer bestimmten Stelle des Papierstreifens das Zeichen gemacht. In dieser Weise kommt eine Figur zu Stande, welche ein Bild von den Wärmeschwankungen giebt. (D. P. 37921.)

Fig. 269.

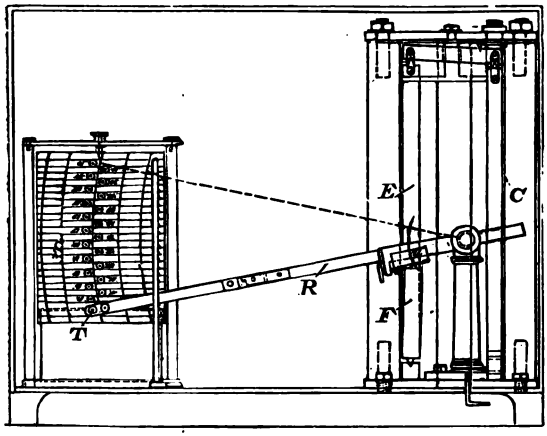


Bei dem Thermometer von Franke in Magdeburg füllt die thermometrische Flüssigkeit ein Thermometergefäss, Fig. 269. an, welches aus dem gewellten Messing- oder Stahlrohr *f*, dem unten offenen Cylinder *g* mit den Flantschen g^1 und der durch die Ausdehnung von *f* bewegten Verschlussscheibe *h* gebildet wird. (D. P. 36476.)

Reuland in Dortmund hat einen Temperaturmesser angegeben, bei welchem die durch die Temperatur bewirkte Längenänderung der Metallstangen *C*, *E* und *F*, die mittelst Gelenke auf den im Gehäuse gelagerten Hebeln befestigt sind.

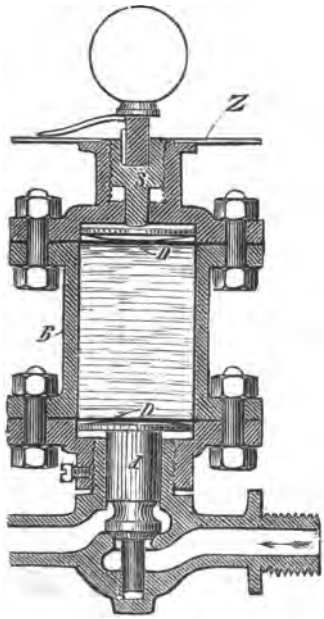
eine Drehung des Zeigers *R* bewirkt, welcher die Bewegung der Metallstangen auf der Scala *S* selbstthätig markirt. Die Temperatur wird mittelst des elektrischen Stromes von dieser Scala aus an einem von der Wärmequelle entfernten Orte selbstthätig angezeigt und registrirt, indem durch die Berührung eines der an *R* angebrachten Stifte *T* mit dem der jeweiligen Temperatur entsprechenden Stifte der Scala ein zugehöriger Stromkreis geschlossen wird und ein dadurch bethätigter Elektromagnet einen Hebel anzieht, welcher auf einer durch ein Uhrwerk gedrehten Scheibe schreibt.

Fig. 270.



Der selbstthätige Wärmeregulator von Fischer & Réotor in Lyon besteht aus einem oben und unten mit je einer Membran *D* dicht verschlossenen, mit Quecksilber oder einer anderen Flüssigkeit gefüllten Metallgefäss *B*. Dem Unterschied der Ausdehnung des Metallgefässes und der darin enthaltenen Flüssigkeit entsprechend wird die untere Membran mehr oder weniger ausgebaucht. Dieselbe wirkt auf das Ventil *d* ein, welches in die Zuleitung für den wärmeabgebenden Körper eingeschaltet ist. Die obere Membran findet an dem Schraub-Stopfen *s* Anschlag, der auf die gewünschte Temperatur mit Hülfe des Zifferblattes *Z* eingestellt wird. (D. P. 36446.)

Fig. 271.

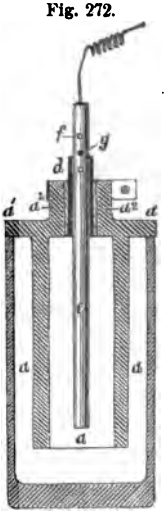


8. Galvanische Elemente u. dgl.

Ein von F. Schönemann in München angegebenes Zink-Kohle-Element enthält die Kohle *a* als Cylinder ausgebildet und mit einer Scheibe a^1 und einem Halse a^2 versehen. In dem Halse a^2 befindet

sich eine Isolirungshülse *d*, in welcher der mehrfach durchlochte Zinkstab *e* frei in der Kohle hängt. Durch das Durchstecken eines Stiftes *g* durch die Löcher *f* kann eine leichte und bequeme Regulirung des Elementes stattfinden. (D. P. 36886.)

Fig. 272.



C. von Neumann in Riva will bei galvanischen Elementen die Endproducte gewinnen, sofern sie wertvoller sind, als die zur Beschickung des Elementes dienenden Materialien. Das Element besteht aus Nickel und Kohle als Leiter erster Ordnung und Salpetersäure oder Königswasser als Leiter zweiter Ordnung. Wird Schwefelsäure angewendet, so dient Bleihyperoxyd als depolarisirende Substanz. Im ersteren Falle wird salpetersaures Nickeloxydul, im letzteren Falle schwefelsaures Nickeloxydul gewonnen. (D. P. 37829.)

R. Eisenmann in Berlin verwendet bei galv. Elementen Wolframsäure als erregende Flüssigkeit, welche wie Chromsäure wirkt, dieser gegenüber aber zwei besondere Vorteile bietet, indem erstens ein geringer Zusatz von Phosphorsäure bewirkt, dass die sich bildenden wolframsauren Salze in Säuren stets in Lösung bleiben und zweitens die durch die Metallelektroden, namentlich durch Zink, reducirte Wolframsäure schon durch den Sauerstoff der Luft vollständig regenerirt wird. Die Wolframsäure eignet sich aus letzterem Grunde hauptsächlich als Erregungsflüssigkeit für rotirende Batterien. (D. P. 37832.)

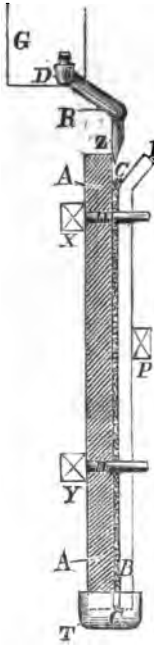
Um in dem Element: Kohle — Kupferchlorid — Zink — kaustisches Alkali die elektromotorische Kraft und die Wirkung des Elementes constant zu erhalten, was von der Unveränderlichkeit der wirksamen Oberfläche des negativen Poles abhängt, bringt Orazio Lugo in New-York Salzsäure in directe Berührung mit der Kohle, indem die Kohlenelektrode zur Aufnahme derselben beckenförmig gestaltet wird. Das sich aus der Kupferchloridlösung abscheidende metallische Kupfer kann sich nicht auf den Kohlepol ablagern, sondern wird von der Salzsäure wieder in Kupferchlorid umgewandelt; gleichzeitig wird Chlor an das Zink geführt, wodurch die Wirkung des Elementes constant erhalten wird. (D. P. 39313.)

Bei dem galvanischen Element von H. Aron in Berlin wird die Löslichkeit des Zinks in Alkalien verwertet. Als depolarisirender Körper wird nicht wie bisher Kupferoxyd angewendet, welches spurenweise in concentrirter Lauge löslich ist und daher durch Niederschlag von Kupfer am Zink locale Ströme verursacht, sondern es wird Quecksilberoxyd benutzt, welches zwar auch in geringem Maasse in Lauge löslich ist, dann aber durch Abscheiden des Quecksilbers am Zink nicht nur keine locale Ströme veranlasst, sondern durch Amalgamirung das Zink vor unnötiger Aufzehrung schützt. Zur Erhöhung der Constanz des Elementes kann das Quecksilber-

oxyd noch mit Eisenspänen gemischt werden, um eine grosse depolarisirende Oberfläche zu erhalten. (D. P. 38220.)

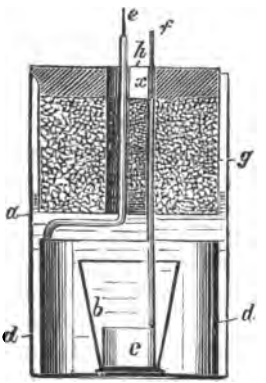
Von Rammelsberg in Berlin angegebene Neuerungen an galvanischen Tropfbatterien beziehen sich auf die leicht lösbare Befestigung der Zinkelektroden *B*, welche von den Kohlenelektroden *A* durch eine Schicht *C* von Glaswolle oder ähnlichem Material getrennt sind. Auf diese tropft aus dem Gefässe *G* durch Hahn *D*, Rohr *R* und Ausflussstutzen *Z* die Erregungsflüssigkeit, oder behufs Reinigung der Batterie aus einem anderen Gefäss reines Wasser, um in einen Sammeltrog *T* zu gelangen und von hier abgeführt zu werden. Die Zinkelektroden *B* werden von Stiften *m* getragen, die an der Traverse *X* befestigt sind und durch die Kohlenplatten *A* hindurchgreifen, und ausserdem durch ebenso an der Traverse *Y* befestigte Stifte *n* gegen Verschiebung gesichert. Eine Leiste *P*, welche sich gegen die Zinkplatten legt und durch Schrauben leicht lösbar mit dem Gestell der Batterie verbunden ist, hält die Elektroden fest zusammen. (D. P. 38316.)

Fig. 273.



Sappey in Paris sucht durch geeignete Circulation der Erregungsflüssigkeit in den porösen Zellen der Batterie die sich bildenden Metallsalze continuirlich abzuführen, so dass dieselben sich nicht auf dem Zink absetzen können, und die Wirksamkeit der Batterie eine unveränderliche bleibt. Durch eine Regulirvorrichtung wird die Speisung der Batterie beim Abnehmen der Stromstärke bewirkt, wodurch der Verbrauch der kostspieligen Depolarisationsflüssigkeit auf ein Minimum reducirt und die Stärke des Stromes möglichst constant gehalten wird. (D. P. 37777.)

Fig. 274.



Desruelles in Paris überzieht die Zinkplatten vor ihrer Einstellung in das Element mit einer aus Quecksilber, Talg und Paraffin bestehenden Masse und taucht die Kohlenplatten ebenfalls vor ihrer Verwendung in eine schwache Zuckerlösung, worauf sie getrocknet und über eine stark russende Flamme gehalten werden. (D. P. 35969.)

Pollak und Wehr in Berlin. Regenerativ-Element, Fig. 274. In einem Glasgefäss *a* befindet sich ein zweites kleineres Gefäss *b*, welches eine Kupferspirale *c* aufnimmt. Ausserhalb des Gefässes *b* befindet sich ein Zinkcylinder *d*; von beiden Elektroden führen gut isolirte Ableitungsdrähte *e* und *f* nach oben. Die Erregungs-

flüssigkeit besteht z. B. aus Kochsalzlösung. Die fehlenden Depolarisationsstoffe werden dadurch erzeugt, dass in den oberen Teil des Gefässes *a* ein mit durchgehendem Loch versehener Kohlenblock *g* hineingehängt wird, derart, dass er ein wenig in die Erregungsflüssigkeit eintaucht. Bei *x* wird derselbe durch einen in das Loch eingesetzten Metallring *h* mit dem vom Kupfer ausgehenden Ableitungsdraht *e* verbunden. Durch diese Verbindung der Kohle mit dem Kupfer entsteht ein immerwährend geschlossenes Element, dessen Strom das Kupfer allmälig auflöst und Kupfersalze bildet. Nachdem man auf diese Weise depolarisirende Stoffe erzeugt, verbindet man das Kupfer mit dem Zink und man erhält einen constanten Strom so lange, als depolarisirende Stoffe vorhanden sind. (D. P. 36520.)

An Stelle der früher im D. P. 36907 [1]) angegebenen, in die isolirenden Rahmen eingebetteten und durch nichtoxydirende Streifen mit der wirksamen Masse verbundenen oxydirbaren Leiter wendet die Primary Battery Company in London Leiter aus einem nicht oder nur sehr schwer oxydirbaren Metall wie Gold oder Platin an. (D. P. 38657.)

Eine von Hellesen in Kopenhagen angegebene Neuerung bezieht sich auf Batterien mit Zinkanode und einem festen, leitend mit der Kathode verbundenen depolarisirenden Stoff, wie Bleisuperoxyd, Eisenoxyd oder Braunstein, und besteht in der Anwendung von erregenden Flüssigkeiten, welche essigsaure Salze (namentlich essigsaures Ammoniak) oder kohlensaures oder kaustisches Ammoniak enthalten, um eine grössere Lösungsfähigkeit für das Zink hervorzubringen. (D. P. 35393.)

Pollak in Sanok, Galizien, und G. W. von Nawrocki in Berlin verwenden an Stelle der porösen Zelle und des flüssigen Leiters einen Leiter, welcher aus einer gallertartigen, aus mit Glycerin zusammengeschmolzener Gelatine, Wasser und Salicylsäure hergestellten Masse besteht. (D. P. 35398.) Nach dem D. P. 34979 bilden Dieselben die porösen Zellen dadurch, dass man die Elektrodenplatten in Papier oder Gewebe einhüllt, welches mit einer Mischung von 2 Tln. Gelatine, 6 Tln Glycerin und 3 Tln. Wasser getränkt und mit Tannin oder einem anderen Gerbemittel gegerbt ist.

Um die zur Constanterhaltung der Stromerzeugung wesentlich beitragende Zuführung von Luft in die Erregungsflüssigkeit bei Chromsäure Elementen in einfachster Weise zu ermöglichen, versieht Reiniger in Erlangen die Zinkelektroden solcher Elemente mit Längsbohrungen und verbindet die so gebildeten röhrenförmigen Canäle durch einen Gummischlauch mit irgend einer Luftzuführungs-Vorrichtung, einem Kautschukball z. B. (D. P. 34587.)

Schanschieff in London benutzt als Erregungsflüssigkeit für Zink-Kohle-Elemente eine Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd. (D. P. 36415.)

Eine von M. M. Rotten in Berlin angegebene Erregermasse (System Burstyn) für Trockenelemente besteht aus einem mit gesättigter Chlor-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 465.

natrium- und Salmiak-Lösung angemachten Gypsbrei, dem Schiessbaumwollmehl zur Depolarisirung und Chlorcalcium zum Zwecke der constanten Anfeuchtung zugesetzt ist.

Die Primary Battery Company in London stellt die positiven Elektroden aus porösem Blei und die negativen Elektroden aus Bleisuperoxyd auf elektrischem Wege her. Zur Herstellung der positiven Elektroden wird Bleisulfat mit Magnesia, im Gewichtsverhältnis 7·5 : 1 und Wasser angerührt, verwendet. Dieses Gemisch, auf eine leitende Platte aufgetragen, wird als Kathode gegenüber einer Anode aus Bleioxyd mit 30 Proc. fein zerteiltem Blei in einem Bade von halbgesättigter Lösung von schwefelsaurer Magnesia dem Strome ausgesetzt. Das Material der Anode wird hierbei in Bleisuperoxyd umgewandelt und dient dann als negative Elektrode in einem primären Element mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10 bis 1 : 5). (D. P. 35718.)

Maquay in London stellt die positiven Elektroden in Stangen- oder Plattenform aus einer Legirung von 95 Gew.-Tln. Zink, 2 Gew.-Tln. Blei, 2 Gew.-Tln. Zinn und 1 Gew.-Tl. Quecksilber her. Dieselben werden dann mit einer Beize aus 10procentiger Schwefelsäure behandelt, hierauf eine Minute lang in ein Quecksilberbad getaucht und dann 5 Minuten lang einer Temperatur von 38° C. ausgesetzt. Dieses Verfahren des Beizens, Amalgamirens und Erhitzens wird so lange wiederholt, bis die Platten ca. 2 Proc. ihres Gewichts an Quecksilber aufgenommen haben. (D. P. 37933.)

Um die Elektrodenplatten galvanischer Elemente ohne Störung des Betriebes auswechseln zu können, wendet Klaber in Berlin doppelte oder mehrfache Elektrodenplatten an, die unter sich metallisch und leitend verbunden sind, sonst aber unabhängig von einander bestehen. (D. P. 36683.)

Fig. 276.

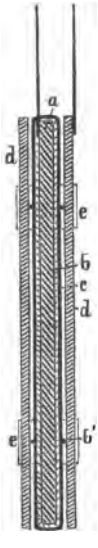
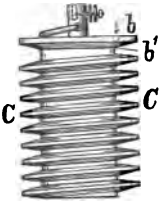


Fig. 275.



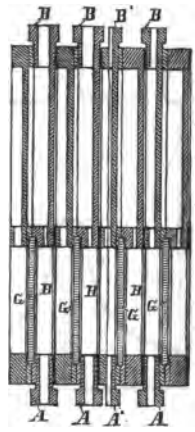
Friedlaender in Berlin. Verschlussvorrichtung für galvanische Elemente.

Lathrop in Brooklyn versieht die Zinkelektrode *C*, Fig. 275, mit von oben bis unten gehenden schraubenförmigen Nuten zu dem Zwecke, die Elektrode durch Eingiessen von Quecksilber in das obere Ende der Schraubennut bei *b* durch den Canal b^1 immer von neuem amalgamiren zu können, ohne dieselbe aus dem Element entfernen zu müssen. (D. P. 36880.)

Stepanow in St. Petersburg umwickelt bei Kupfer-Zink-Elementen die Zinkplatten *a* mit einigen Windungen Bindfaden *b*, hüllt sie in Pergamentpapier *c* und bewickelt sie abermals mit einigen quer zu den ersteren liegenden Lagen Bindfaden *b'*, auf welche zwei durch Bänder *e* zusammengehaltene Kupferplatten *d* gelegt werden. Derart vorbereitete und hinter einander geschaltete Elemente werden in einen Trog mit einer einzigen Erregungsflüssigkeit eingetaucht. (D. P. 36874; Fig. 276.)

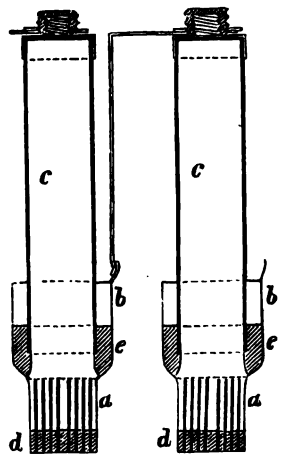
Wunderlich in Brüssel. Säulenbatterie. Die beiden Erregungsflüssigkeiten sollen von einander getrennt gehalten, getrennt erneuert und während der Function der Batterie getrennt in Circulation erhalten werden können, ohne dass Vorrichtungen am Diaphragma oder den Elektroden angebracht werden müssen. Zu diesem Zwecke befinden sich die Elektroden *G* in Zellen, welche von Rahmen aus steifem und elastischem Material gebildet werden. Die beiden Erregungsflüssigkeiten sind durch eine durchlässige Membran *H* von einander getrennt. In dem Rahmen von steifem Material befinden sich Oeffnungen, welche mit Röhrenansätzen *A B* bezw. A^1 B^1 versehen sind. Diese Röhrenansätze werden in geeigneter Weise mit Röhrenverbindungen verschraubt, so dass durch sie die Erregungsflüssigkeiten getrennt von einander in die Zellen eingeführt oder aus ihnen abgelassen werden können. Derartig construirte Batterien können auch als Umsturzbatterien verwendet werden. (D. P. 36790.)

Fig. 277.



Um bei möglichster Raumersparnis eine recht grosse Berührungsfläche zwischen den beiden ein Thermo-Element bildenden Metallen zu erzielen und dadurch die Wirkung des Elementes zu erhöhen, wird nach Walbrecht in Elberfeld (D. P. 34913) das eine Metall zu einem Gefäss geformt, dessen oberer Teil *b* mit einem feuerfesten Futter *e* ausgekleidet wird, und dessen unterer Teil *a* die Gestalt eines vielfach gewundenen Metallstreifens *a* erhält. Das so gebildete Gefäss erhält einen ebenfalls feuerfesten Boden *d*. Das zweite Metall *c* wird in dieses Gefäss eingegossen, so dass es zwischen die Windungen des Metallstreifens *a* eindringt und als Säule noch über den Teil *b* hervorragt.

Fig. 278.



Williams in Riverton, Neu-Jersey, will die bei chemisch-technischen oder feuertechnischen Apparaten in Wärme-Ableitungsröhren etc. fortgeleitete Wärme in Elektricität umwandeln, indem diese Rohre entweder mit thermo-elektrischen Elementen durch Wärmeleiter verbunden oder selbst zu Thermo-Elementen ausgebildet werden. (D. P. 35414.)

9. Gaserzeugungsapparate.

Ein von Prosper Prat in Lanildut, Finistère, erfundener Apparat soll zur Erzeugung von Gasen, von gashaltigen Flüssigkeiten und zur Luftfil-

tration dienen. Der Innenraum des Gefässes ist mit einer bis zu einer gewissen Höhe emporgeführten Scheidewand *b* bezw. *d* versehen, welche denselben in zwei Abteilungen teilt. Die zur Entwickelung eines Gases nötigen Substanzen werden in die Abteilungen entweder durch besondere Einleitungsrohre oder durch Abnahme des Deckels, getrennt eingefüllt. Dann schliesst man sämtliche Oeffnungen des Apparates und schüttelt den Inhalt durcheinander. Nach Oeffnung eines Ventiles strömt sodann das Gas aus dem Gasabzugsrohr *g* aus. Soll das Gefäss zur Luftfiltration benutzt werden, so wird in den Innenraum eine antiseptische Flüssigkeit, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Salzlösungen, Salicylsäure u. s. w., eingefüllt und ein in der mittleren Scheidewand angebrachtes Abzugsrohr mit einem Behälter, z. B. einem Bierfass, in Verbindung gebracht. Wird aus dem letzteren Bier entnommen, so wird die Luft durch die antiseptische Flüssigkeit hindurchgesaugt und gelangt gereinigt in das Fass. Die Scheidewand im Innern des Apparates kann auch wegfallen, und die Agentien können durch getrennte Zuleitungsrohre durch Saug- und Druckvorrichtung (Gummiballon *a* [Fig. 280] oder kleine Saug- und Druckpumpen) oder durch ein gemeinsames Einleitungsrohr in derselben Weise in das Innere des Gefässes gebracht werden. (D. P 34023.)

Fig. 279.

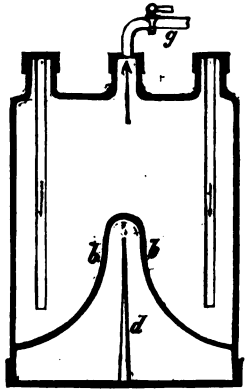


Fig. 280.

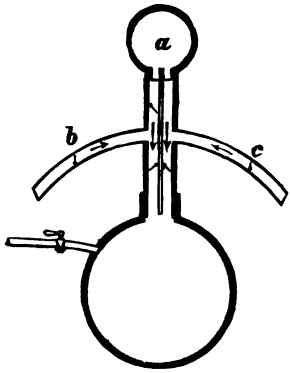
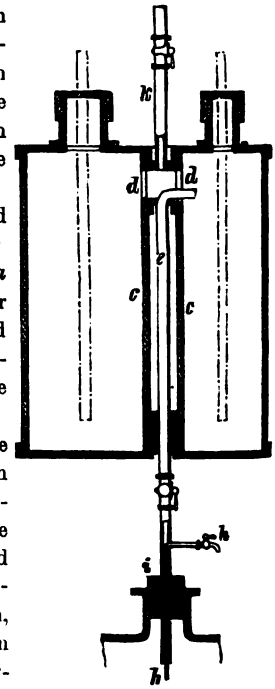


Fig. 281.

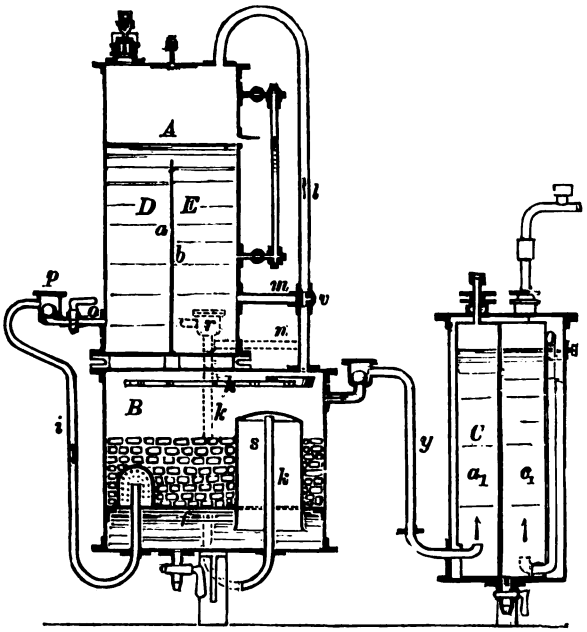


Im D. P. 38016 beschreibt Prat folgende Einrichtung. Die den Innenraum des Gefässes in zwei oder mehrere oben mit einander in Verbindung stehende Abteilungen scheidenden Wände *c* nehmen die ganze Höhe des Gefässes ein und enthalten nur am oberen Ende eine Durchbrechung *d*. Durch diese Oeffnung *d* werden, indem man das Gefäss schief hält, die in den beiden Abteilungen enthaltenen Agentien ver-

mischt, so dass Gasentwickelung eintritt. Durch den Boden des Gefässes ist ein Rohr *e* eingeführt, welches oben in denjenigen Raum mündet, in welchem die Gasentwickelung stattfindet. Das Rohr *e* mit Hahnverschluss führt durch den Stöpsel *i* in ein anderes Gefäss, in welchem die mit dem erzeugten Gase zu mischende Flüssigkeit sich befindet; letztere wird alsdann durch das in das Rohr *e* eingesetzte Röhrchen *h*, welches aussen einen Hahnverschluss hat, abgelassen. Oder das Gas wird durch das oben in das Gefäss einmündende Rohr *k* mit Hahnverschluss abgelassen.

Richter in Halle a. d. Saale. Gasentwickelungsapparat (D. P. 35121). Aus dem durch Scheidewand *a* in zwei Abteilungen *D* und *E* geschiedenen Säuregefäss *A* (Fig. 282) gelangt die Säure durch Rohr *i*, mit Hahn *o* und Rückflussventil *p*, über den Siebboden *f* im Gasentwickler *B* auf die dort lagernden Salze (Carbonate u. s. w.). Sobald Gasdruck im Entwickler *B* entsteht, wird die Säure aufhören, durch Rohr *i* zuzufliessen, und die in *B* befindliche Säure wird durch Hut *s* und Rohr *k* mit Ventil *r* nach der zweiten Abteilung *E* des Säurebehälters *A* zurückgedrückt. Das entwickelte Gas kann durch Rohr *y* und Wäscher *C* abgeführt werden. Die nach *E* gedrückte Säure fliesst über die Scheidewand *a* nach *D*, oder aber bei niederem Säurestande durch die kleinen Oeffnungen *b* nach *D*. Rohr *l*, welches *A* und *B* direct verbindet, dient entweder zur Druckregulirung zwischen *A* und *B*, oder um Säure direct durch Vermittelung des Rohres *m* und Dreiweghahn *v* auf den Säureverteiler *h* in *B* zu führen, oder aber zur Erzeugung hohen Druckes in Verbindung mit Rohr *k* mittelst des Rohres *n*, bei welcher Verbindung die Säure aus dem Gasentwickler durch Hut *s*, Rohr *k*, Rohr *n* und Rohr *l* nach *A*

Fig. 282.



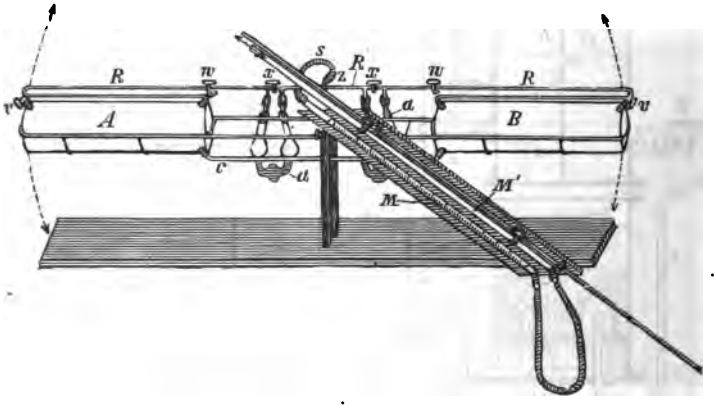
gedrückt werden muss. Der Wäscher *C* besteht aus drei einzelnen mit einander communicirenden Waschcylindern a^1 b^1 c^1.

Bei dem Kohlensäure-Entwickler für Bierdruckapparate von Scholvien in Uerdingen a. Rh. (D. P. 32645) ist der Säurebehälter ausser durch ein Druckausleitungsrohr durch zwei Säurerohre mit dem Entwickelungsgefäss verbunden. Letztere haben Ventile, die sich nach entgegengesetzter Richtung öffnen, so dass in dem einen Rohre nur eine aufsteigende, in dem anderen nur eine absteigende Bewegung stattfindet und die teilweise verbrauchte Säure mit der noch frischen Säure vermischt wird.

10. Analytische und optische Apparate.

E. Mertens in Berlin hat einen Apparat zur volumetrischen Bestimmung absorbirbarer Gase angegeben. Derselbe besteht aus zwei mit einem Manometer MM^1 verbundenen, oben und unten mit einander communicirenden und um eine Horizontalachse bewegbaren Gefässen *A* und *B*, durch deren untere Communication *c* eine in ihnen befindliche Flüssigkeit in Folge Höhenveränderung der Gefässe beliebig aus dem einen in das

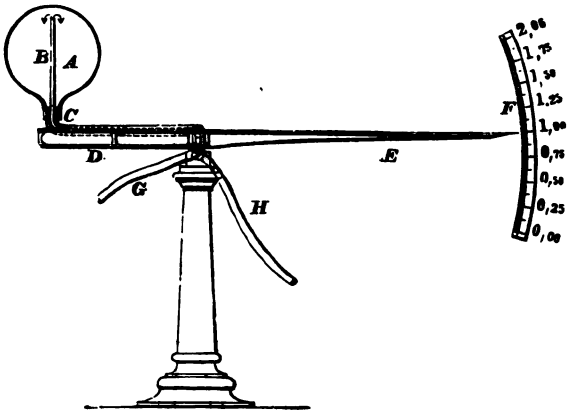
Fig. 283.



andere strömen und dadurch das in den Gefässen befindliche Gas zwingen kann, seinen Weg beliebig oft durch die obere Communication *R* und die in dieselbe eingeschalteten Absorptionsgefässe *a* zu nehmen. *v*, *w* und *x* sind die erforderlichen Hähne. Zur Beseitigung des Einflusses von Temperatur- und Luftdruckveränderung während der Untersuchung wird der bewegliche Schenkel M^1 des Manometers MM^1 nicht mit der äusseren Luft, sondern mit Gefässen verbunden, welche gleiches Volumen und gleiche Flüssigkeitsmenge enthalten wie die Gefässe *A* und *B* einschliesslich ihrer Verbindungsröhren. Ein etwaiger Temperaturwechsel wird dann bei der Ablesung nicht zur Geltung kommen, da derselbe auf beide Schenkel des Manometers gleichen Einfluss übt. (D. P. 38450.)

Fr. Lux in Ludwigshafen hat ein Verfahren zur continuirlichen directen Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Druckes und der Bestandteile von Gasen, sowie des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten mittelst gewöhnlicher Hebelwaagen angegeben, welches auf einem anderen Wägungsprincip beruht als der früher beschriebene Apparat D. P. 32091 u. 33922[1]). Dieses Verfahren besteht darin, dass ein als Waagschale dienendes auf dem einen Hebelarm *D* sitzendes Aufnahmegefäss *A* mit einer der Drehbewegung des Hebels folgenden Zu- und Ableitung *GBCH* für den zu wägenden Gas- bezw. Flüssigkeitsstrom verbunden und der zu wägende Körper durch den Druck des nachfolgenden Stromes stetig in das Aufnahmegefäss hinein und gleich darauf wieder aus demselben herausgetrieben wird, wobei ein mit dem Hebelarm *D* verbundener Hebel *E* die Hebungen oder Senkungen auf einer Teilung *F* anzeigt. Die Scala wird mittelst zweier Fixpunkte hergestellt, von denen der eine, der sich ergiebt, wenn das Gefäss mit Luft gefüllt ist, mit 1, der andere, bei Wasserstofffüllung des Gefässes, mit 0·07 bezeichnet wird. Der Zeiger giebt das specifische Gewicht an. Durch Absperrung der Ableitung *CH* kann man den Druck bestimmen, unter welchem ein Gas sich in einem mit *G* verbundenen Behälter befindet. Die Bestandteile eines Gasgemenges können bestimmt werden, indem man eine Anzahl von Hebelwaagen anwendet und zwischen je zweien derselben ein Absorptionsgefäss für einen Bestandteil des Gasgemenges anbringt. (D. P. 35430.)

Fig. 284.



Krug in Gotha hat eine oberschalige Waage mit dem in Fig. 285 auf folg. Seite dargestellten Hebelsystem construirt. Die Gewichtsschale *s* ist in drei Punkten gestützt; der Hebel *a* ist vorne gegabelt, um zwei von diesen Punkten zu bilden. (D. P. 38355.)

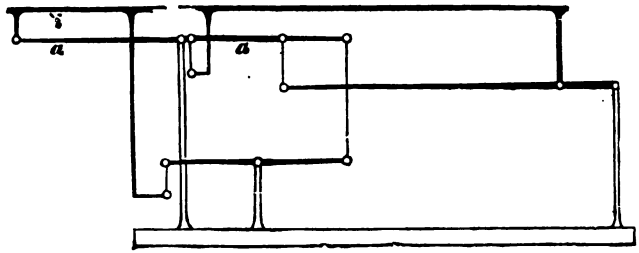
Pooley in Liverpool bringt auf dem Waagebalken zwei oder mehr Scalen für verschiedene Gewichtssysteme an und giebt dem Laufgewicht einen den Scalen entsprechend gegabelten Zeiger. (D. P. 38447.)

J. Klönne & G. Müller in Berlin haben einen Pendel-Object-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, S. 469. Statt D. P. 37922 muss es hier heissen: 33922.

tisch für Mikroskope, Fig. 286, construirt. Das Präparat wird durch die Feder *m* im Rahmen festgehalten und durch die Federn *n* auf den Mikroskoptisch

Fig. 285.



gedrückt. Zur Durchsuchung des Präparates und Bestimmung der Lage eines Objectes in demselben ist der Rahmen *l* an dem um *c* drehbaren (pendelnden) Arm *a* mit Hilfe der Schraube *k* verschiebbar und diese Schiebung und Drehung an den gezeichneten Scalen messbar. (D. P. 35174.)

Fig. 286.

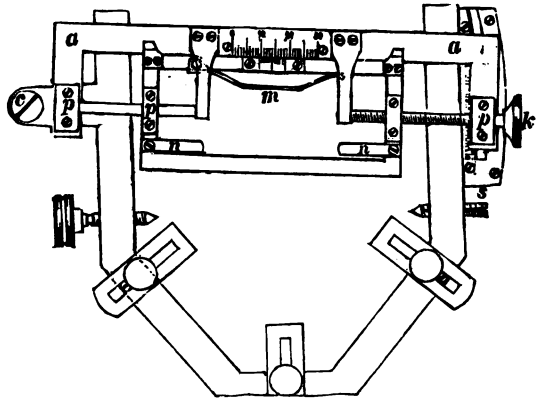
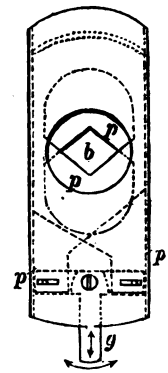


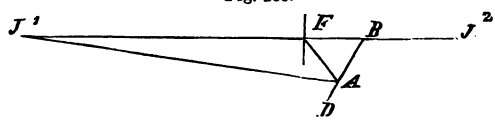
Fig. 287.



Eine Blendvorrichtung für Mikroskope derselben Erfinder, Fig. 287, ist so beschaffen, dass die Beleuchtungsöffnung *b* durch Lücken in zwei oder mehr über oder neben einander gelegten, mit einander und gegen einander verschiebbaren Platten *p* gebildet wird, durch deren Verschiebung mittelst des Handhebels *g* die erforderlichen Aenderungen sowol in der Grösse, als auch in dem Orte der Beleuchtungsöffnung herbeigeführt werden können. (D. P. 34870.)

Ein Compensations-Photometer von Krüss in Hamburg soll den Farbenunterschied zwischen zwei Lichtquellen J^1 und J^2, deren Helligkeit mit einander verglichen werden, zum

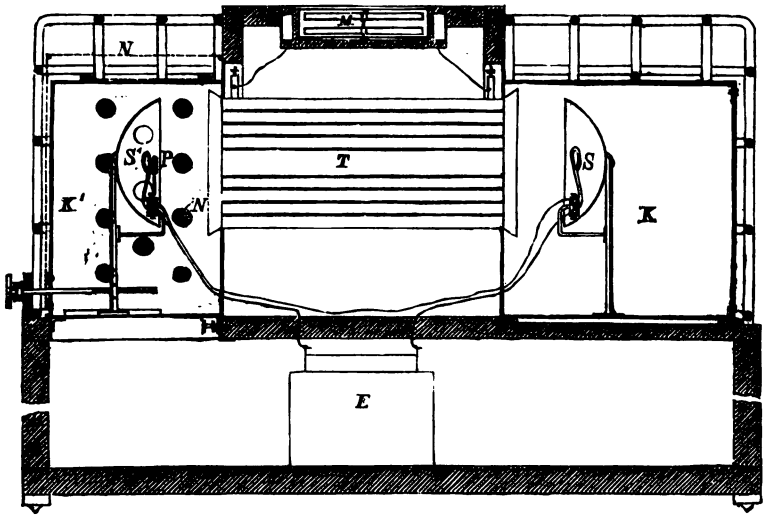
Fig. 288.



Teil ausgleichen. Zu dem Ende wird die eine der beiden Flächen des Photometerschirmes *F*, wie gewöhnlich direct durch die Stralen der zu messenden Lichtquelle J^1, die andere durch einen bekannten, mit Hilfe des Spiegels *BD* erzielten Bruchteil derselben Stralen beleuchtet, zu welchen dann so viel Licht von der Vergleichslichtquelle J^2 durch Aenderung der Entfernung J^2F gemischt wird, dass die Beleuchtung der beiden Flächen gleich ist. (D. P. 34627.)

A. Brunlechner in Klagenfurt hat einen selbstthätig wirkenden Apparat zur quantitativen Bestimmung des Grubengases in den Grubenräumen construirt. Der Strom des galvanischen Elementes *E* macht die beiden Spiralen *S* und S^1 glühend. Vor S^1 befindet sich Platinrohr *P*.

Fig. 289.



Der Apparat ist nun so eingerichtet, dass bei Luft von gewöhnlicher Zusammensetzung die in einer gasdicht abgeschlossenen Kammer *K* angebrachte Spirale *S* die gleiche Menge Wärme zu dem einen Ende der Thermosäule *T* entsendet wie die in einer offenen, aber mit Gasnetzen *N* umgebenen Kammer K^1 befindliche Spirale S^1. Bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff in der Luft aber wird S^1P mehr Wärme hervorbringen, als sonst, in Folge dessen wird in der Thermosäule *T* ein Strom entstehen. Das Vorhandensein desselben, und somit auch das von Grubengas, wird durch den Multiplicator *M* angezeigt. (D. P. 37546).

R. Bensemann. Die Bestimmung des Volumens und specifischen Gewichts fester und flüchtiger Körper mit dem kalibrirten Fläschchen oder Pyknometer. (Rep. analyt. Ch. als Sep.-Abdruck).

R. Anschütz, (Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Bonn 1887. H. Behrendt) beschreibt und empfiehlt die

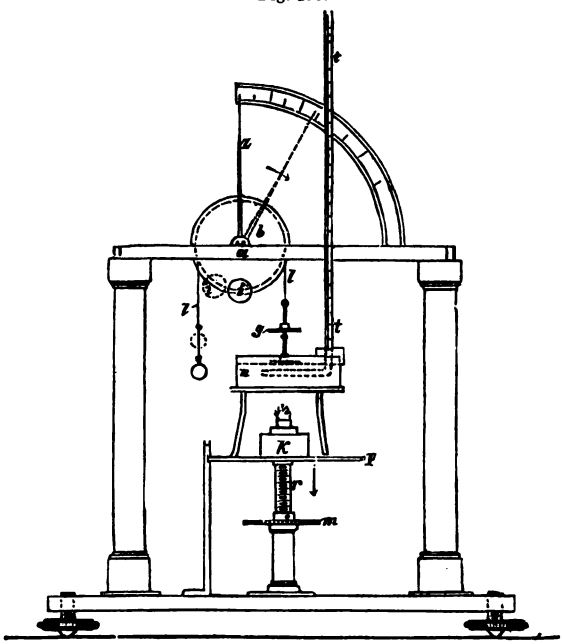
Destillation unter vermindertem Luftdruck. Verf. regulirt die Destillation durch Bäder von Wasser, Paraffin oder Graphit und vermeidet Ueberhitzung durch einen schwachen Luftstrom, welcher entweder durch eine in den Fractionirkolben eingeschmolzene Capillarröhre eintritt, oder durch ein mit enger Oeffnung versehenes Rohr, in welchem zugleich das Thermometer Platz findet. Die Thermometer werden vollständig in das Siedegefäss eingesenkt, event. an einen Glasstab gehängt und durch eine beides umfassende Glasröhre in ihrer Lage erhalten. Als Vorlagen für Flüssigkeiten dienen Fractionirkolben, für erstarrende Körper ein an den Siedekolben direct angeschmolzenes, aufwärts gekrümmtes Glasrohr. Den Druck misst ein Uförmiges, geschlossenes Manometer, durch dessen Dreiwegehahn Luft in den Apparat eingeführt werden kann. Geringere Verdünnung, als die Pumpe liefert, stellt man mit Hilfe eines T-Rohrs her, dessen eines, ausgezogenes Ende durch 2 Hähne verschliessbar ist.

H. A. Wheeler u. C. Lüdeking (Jodine in Blowpiping. Transact. of the St. Louis Acad. of science. IV 4. 1886) empfehlen Gipsplättchen als Unterlage für Lötrohrbeschläge.

11. Verschiedene Apparate.

Jähns in Köln a. Rhein ermittelt die Cohäsionskraft von Flüssigkeiten nach der Methode, nach welcher man die Kraft misst, die notwendig ist, um eine an der Oberfläche der Flüssigkeit adhärirende Scheibe von derselben abzureissen. Diese Scheibe wird hier durch den metallenen Hohlkörper *g* gebildet. Im Behälter *w* befindet sich die Prüfungsflüssigkeit. Zur Messung der zum Abreissen von *g* erforderlichen Zugkraft ist hier eine Neigungswaage angewendet, die durch eine auf ihrer Drehachse *a* befindliche Schnur-

Fig. 290.



rolle *b* und einen um diselbe geschlungenen Faden *l* mit *g* in Verbindung steht. *s* ist das den Schwerpunkt der Waage festlegende Gewicht, *z* der Zeiger der Waage. Bei der Prüfung bringt man zunächst die Scheibe *g* in Berührung mit der Flüssigkeit und senkt hierauf, indem man die als Handrädchen *m* ausgebildete Mutter der Schraube *r* dreht, das auf dem Tisch *p* stehende Gefäss *u* unter Beobachtung des Zeigerstandes so lange, bis *g* abreisst. *k* ist eine Heizvorrichtung, *t* ein Thermometer. (D. P. 39246.)

Ein Durchschnittsprobenehmer für Flüssigkeiten von Ernst Spandau in Magdeburg wird bei periodisch zu füllenden und zu entleerenden Flüssigkeitsbehältern benutzt und ist so eingerichtet, dass ein Schwimmer zeitweise an Stellringe des Gefässes anschlägt und dadurch die Schieber öffnet, durch welche in bestimmter Füllungshöhe des Gefässes sowol beim Füllen als beim Entleeren eine Probe abgelassen wird. (D. P. 35486.)

L. Wulff in Gadebusch empfiehlt folgendes Krystallisations-Verfahren. Ein unten conisch verengtes Gefäss füllt man mit bereits fertigen Krystallen, um die Krystallisation anzuregen, und leitet von unten die concentrirte warme Lösung langsam hindurch. Hierbei soll es möglich sein, eine regelmässige „Krystallisation in Bewegung" zu unterhalten, ohne dass die zugeleitete concentrirte warme Lösung in der kälteren Lösung im Gefässe emporsteigt und sich mit derselben mischt, weil die Concentration der letzteren in Folge des Auskrystallisirens von Substanz sinkt. Die für die Unterleitung construirten Apparate sind mit Ringen zum Absetzen der Krystalle, Rührwerken mit hohler Achse oder communicirenden concentrischen oder über einander liegenden Kammern versehen. (D. P. 38893.)

Fig. 292.

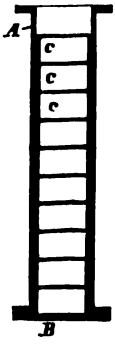
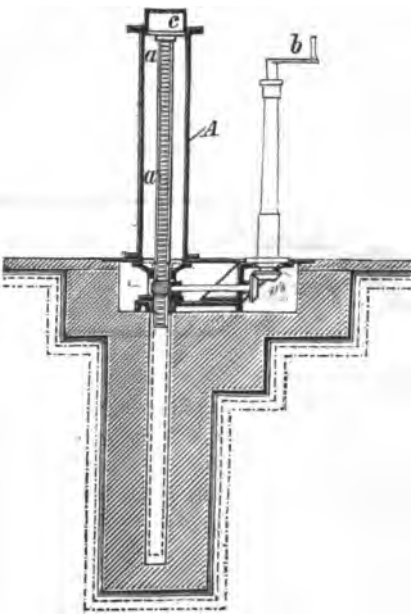


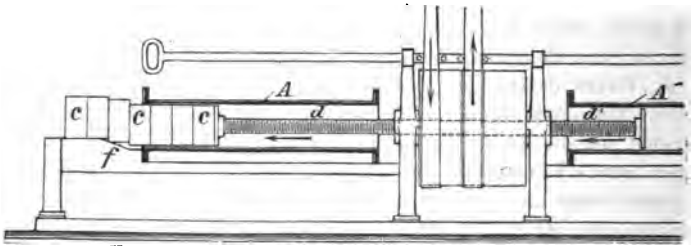
Fig. 291.



Jean Neujean in Aachen formt feste Stücke von chemischen Verbindungen in folgender Weise. Die oben offenen und unten mit einem Siebboden verschlossenen Hülsen bezw. Formen *c* werden dadurch in das Rohr *A* eingesetzt, dass das letztere nach Abnahme der Verschlussplatte *B* über die ganz in den Boden herabgeschraubte Spindel *a* gestellt wird, welche sodann nach oben

hinaus geschraubt wird. Hierauf wird eine Form *c* mit dem Siebboden nach unten auf die Spindel *a* (Fig. 291) gesetzt, die letztere sodann durch einmalige Umdrehung der Kurbel *b* um die Höhe einer Form *c* eingesetzt, worauf die Spindel von neuem gesenkt wird u. s. w., bis das ganze Rohr *A* mit Formen *c* gefüllt ist (Fig. 292), worouf es mit der Bodenplatte *B* verschlossen wird. Nunmehr wird die flüssige Masse in das Rohr *A* eingegossen, bis dasselbe nahezu voll ist. Nach vollständiger Erstarrung der Masse wird nach Entfernung der Bodenplatte *B* das Rohr *A* auf die Ausdrückmaschine (Fig. 293) gelegt. Dieselbe ist doppelt wirkend construirt,

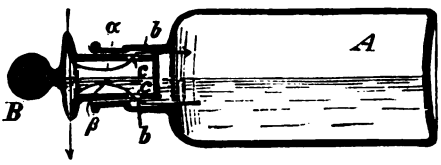
Fig. 293.



so dass die eine Ausdrückspindel *d* ihre Arbeit vollendet, während die zweite d^1 im leeren Rückgange befindlich ist. Die Spindeln *d* bezw. d^1 schieben die gefüllten Hülsen *c* aus dem Rohr *A* heraus, und diese müssen bei ihrem Austritt die schiefe Ebene *f* hinaufrutschen, wodurch dieselben einzeln von einander losgebrochen werden. (D. P. 36708.)

Ein Tropfenzähler von Lamprecht in Gnarrenburg ist so eingerichtet, dass sowol das Glas *A* mit dem Stöpsel *B*, als auch letzterer für sich allein zum Tropfenzählen benutzt werden kann. An dem Halse des Glases *A* sind die Canäle *b* angebracht, welche bei einer Vierteldrehung des hohlen unmittelbar unter dem Griff zu einer Scheibe sich erweiternden Stöpsels *B* mit den gegenständig an diesem angebrachten Oeffnungen *c* in Verbindung treten, so dass bei Schräghaltung des Glases die Flüssigkeit in der Richtung des Pfeiles β tropfenweise austritt und durch die andere Oeffnung *a* bezw. *c* Luft in der Richtung des Pfeiles *a* in das Glas eintritt, während bei einer weiteren Vierteldrehung des Stöpsels die Verbindung der Canäle *b* mit den Oeffnungen *c* aufgehoben und hiermit ein luftdichter Verschluss des Glases *A* erzielt wird. (D. P. 36587.)

Fig. 294.



XLV. Bücherschau.

I. Physik.

Aldis, W. S., an Elementary Treatise on Geometrical Optics. 2 edit. 192 p. London, Bell & Son. sh. 4.

Alessandri, P. E., Manuale teorico-pratico di manipolazione e operationi fisico-chimiche. 8°. Milano, Dumolard. L. 5.

Almanach-Annuaire de l'électro-chimie et de l'électricité pour l'année 1887; par *Firmin Leclerc*. 18°. 334 p. avec fig. Paris.

Anderson, W., On the Conversion of Heat into Work: a practical handbook on Heat Eugines. 8°. 246 p. London, Whittacker. sh. 6.

Ayrton, W. E., Practical Electricity: a Laboratory and Lecture Course Illustrations. 8°. 530 p. London, Cassell. sh. 7,6.

Baratto, M., Pile ed accumulatori. 16°. Milano, Editori dell' Electricita. L. 2.

Behse, W. H., Lehrbuch der Physik für höhere Bürgerschulen und technische Lehranstalten. gr. 8°, XVIII, 229 S. mit 229 Fig. Weimar, Voigt. ℳ 4,50.

Bibliothek, elektrotechnische. 33. u. 34. Bd. 8°. Wien, Hartleben. Inhalt: 33. Die Laboratorien der Elektrotechnik und deren neuere Hilfsapparate, von *A. Neumayr* XV, 234 S. — 34. Electricität und Magnetismus im Altertume, von A. Ritter *v. Urbanitzky*. XIV, 284 S.

Boltzmann, L., der 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Vortrag. 8°. 35 S. Wien, Gerold's Sohn. ℳ 0,50.

Boreli, A., l'Electrolyse: applications industrielles et médicales. In — 8°. 108 p. Paris, Baillière et fils.

Brauer, E., die Construction der Waage nach wissenschaftlichen Grundsätzen und nach Maassgabe ihres Specialzweckes. 2. Aufl. gr. 8°. X. 191 S. mit Atlas von 20 Foliotafeln. Weimar, B. F. Voigt. ℳ 5.

Brügelmann, G., Ueber Krystallisation und über physikalische Bindung. Leipzig, Metzger & Wittig 1886. 16 S.

Der Verf. hält seine Ansicht über Mischkrystallisation gegenüber Angriffen von *Marignac* und von *O. Lehmann* aufrecht.

Cabanellas, G., Principes théoriques et conditions techniques de l'application de l'électricité au transport et à la distribution automatiques de l'énergie sous ses principales formes, chaleur, lumière, électricité, action chimique, action mécanique. In — 8°. 77 p. Paris, Chaix.

Cadiat, E. et L. Dubost, Traité pratique d'électricité industrielle. 2 édit. In — 8°. 587 p. avec 222 fig. Paris, Baudry et Co.

Colnet-d'Huart, de, nouvelle théorie servant à calculer le mouvement de la lumière dans les cristaux bi-réfingents symétriques et dans les cristaux hémiédriques non superposables. 8°. 48 p. Luxemburg, Bück. ℳ 1,60.

Crüger, J., Grundzüge der Physik, mit Rücksicht auf Chemie. 22. Aufl. gr. 8°. 244 S. Leipzig, Amelang. ℳ 2,10.

Crüger, J., Schule der Physik. 12. Aufl. gr. 8°. VI. 674 S. Leipzig, Amelang. ℳ 7.

Duhem, P., le Potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques. 8°, XI. 247 p. Paris, Hermann.

Dumont, G. M., Leblanc et *E. de la Bedoyere*, Dictionnaire theorique et pratique de l'électricité et de magnétisme. Fasc. 1. Gr. 8°, à 2 col. VIII. u. 32 p. avec fig. Paris, Ve Larousse et Co.

Dühring, E., kritische Geschichte der allgemeinen Principien der Mechanik. 3. Aufl. gr. 8°, XXVIII, 610 S. Leipzig, Fues. ℳ 10.

Fernet, E., Cours de physique. 3 édit. 8°. p. 684. Paris, Masson. fr. 14.

Gänge, C., Lehrbuch der angewandten Optik in der Chemie. gr. 8°, XI. 463 S. mit 24 Spectraltafeln. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 18.

Ganot, A., et *G. Maneuvrier*, Traité élémentaire de physique. 20 édit. 18°. 1451 p. avec 1116 fig. et 2 planches. Paris, Hachette. fr. 8.

Ganot's Elementary Treatise on Physics, Experimental and Applied. Translated and edited by *E. Atkinson*. Illustrated by 5 coloured Plates and 923 Woodcuts. 12 edit. 8°. 1042 p. London, Longmaus. sh. 15.

Gariel, C. M., Traité pratique d'électricité, comprenant les applications aux sciences et à l'industrie. T. 2. 8°. 552 p. Paris, Doin. fr. 12.

Garnett, W., an Elementary Treatise on Heat. 4 edit. 8°. 266 p. London, Bell & Sons. sh. 4.

Gerland, E., die Anwendung der Elektricität bei den registrirenden Apparaten. 8°, XIV, 255 S. Wien, Hartleben. ℳ 3.

Gossin, H., Cours de physique. 2 édit. 12°, 660 p. avec 460 fig et planche. Paris, Hachette et Co. fr. 4.

Graffigny, H. de, l'Ingénieur Électricien. Guide pratique de la construction et du montage de tous les appareils électriques à l'usage des amateurs, ouvriers, contremaitres électriciens. 18°, avec 109 fig. Paris, Hetzel. fr. 4.

Grosse, W., die gebräuchlichen Polarisationsprismen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in Photometern. 8°. 72 S. Clausthal, Grosse. ℳ 1,60.

Guillemin, A., le Télégraphe et le Téléphone. 16°, VIII. und 268 p. avec 101 fig. Paris, Hachette & Co. fr. 1,25.

Helmholtz, H. v., Handbuch der physiologischen Optik. 2. Aufl. 3. Lfg. gr. 8°. Hamburg, Voss. ℳ 3.

Holmes, A. B., Practical Electric Lighting. With 87 Illustrations. 3 edit. Post 8°, 184 p. London, Spon. sh. 3,6.

Hoppe, E., die Entwickelung der Lehre von der Elektricität bis auf Hawkslee. 4°, 32 S. Hamburg, Herold. ℳ 2,50.

Hospitalier, E., la Physique moderne: l'Electricité dans la maison. 2 édit. 8°, VIII. — 311 p. avec 165 grav. Paris, Masson. fr. 10.

Jamin et Bouty, Cours de physique. 2 édit. 2 vol. 8°, avec fig. et pl. Paris, Gauthier-Villars. fr. 20.

Jamin et Bouty, Cours de physique de l'Ecole polytechnique. T. 2. fasc. 3. Thermodynamique; Propagation de la chaleur. 8°, 262 p. Paris, Gauthier-Villars. fr. 5.

Januschke, H., das Princip der Erhaltung der Energie in der elementaren Elektricitätslehre. gr. 8°, VIII, 185 S. Leipzig, Teubner. ℳ 4.

Jochmann, E. und *O. Hermes*, Grundriss der Experimentalphysik und Elemente der Astronomie und mathematischen Geographie. 10. Aufl. gr. 8°, XVI, 444 S. Berlin, Winckelmann & Söhne. ℳ 5,50.

Kapp, G., Electric Transmission of Energy, and its Transformation, Subdivision and Distribution: a practical Handbook. 8°. 324 p. London, Whittacker. sh. 7,6.

Keily, J., Expansion of Structure by Heat. 144 p. London, Lockwood. sh. 3,6.

Klein, H., Leitfaden und Repititorium der Physik mit Einschluss der einfachen Lehren der Chemie und mathemat. Geographie. gr. 8°, VI, 112 S. Leipzig, Teubner. ℳ 1,60.

Kleyer's Enkyclopädie der gesammten mathematischen, technischen und exacten Naturwissenschaften. 1.—4. Lfg. 8°. Stuttgart, Maier. à ℳ 1.

Klemencic, J., Untersuchungen über das Verhältnis zwischen dem elektrostatischen und elektromagnetischen Maasssystem. II. gr. 8°. 23 S. Wien, Gerold's Sohn. ℳ 0,50.

Kohlrausch, F., Leitfaden der praktischen Physik: Mit einem Anhange: Das absolute Maasssystem. 6. Aufl. gr. 8°, XXI, 364 S. Leipzig, Teubner. ℳ 5,60.

Krebs, G., Leitfaden der Experimentalphysik für Gymnasien. 2. Aufl. gr. 8°, VIII, 476 S. mit Illustr. Wiesbaden, Bergmann. ℳ 4,60.

Le Corguillé, T., Qu'est-ce-que l'électricité. 8°, 31 p. avec fig. Nantes, impr. Bloch, Le Gars et Ménard.

Lehmann, O., Mikroskopische Untersuchungen. 8°. 42 S. Leipzig, Engelmann (Sonderabdruck).

Enthält Mitteilungen über Dimorphismus, Mikrophotographie chemischer Präparate, Vorwärmen und Conserviren der Präparate, Aenderung der Löslichkeit durch Druck, Steighöhen in Capillaren, mikroskopische Bestimmung der Dampftension, der Ausdehnung von Flüssigkeiten u. s. w. — eine Fülle neuer Beobachtungen.

Lehmann, O., Ueber Krystallisation von Gemengen. 8°. 44 S. Leipzig, Engelmann (Sonderabdruck).

Leray, J. M., sur quelques applications usuelles de l'électricité. 1. fasc. 12°, 12 p. Bordeaux, impr. bordelaise. c. 50.

Malosse, T., Calorimétrie et Thermométrie. 8°. 111 p. Paris, Levy.

Malosse, Th., Manipulations de physique, à l'usage des étudiants en médecine et en pharmacie. 8°, 72 p. avec fig. Paris, Savy.

Mascart, E., et *J. Joubert*, Theory of Magnetic Measurements. With an Appendix on the Method of Least Squares. 8°. London, Whittacker. sh. 5.

Meiser und *Mertig*, Anleitung zum experimentellen Studium der Physik. 1. Teil. Galvanische Elektricität. gr. 8°, 39 S. Dresden. ℳ 1,50.

Mendenhall, T. C., a Century of Electricity. Ill. 16°. Boston. sh. 6.

Meutzner, P., Lehrbuch der Physik im Anschluss an Weinhold's physikalische Demonstrationen und Vorschule der Experimentalphysik. gr. 8°. XVII, 268 S. Leipzig, Fues Verlag. ℳ 2,80.

Moutier, J., Cours abrégé de physique. 8°, 1024 p. avec 1 pl. et 624 fig. Paris, Ve Dunod. fr. 17,50.

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 9. Aufl., bearbeitet von *L. Pfaundler*. 1. Bd. gr. 8°, XVI, 888 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 18.

Mugna, G., Lezioni di fisica. Vol. II 8°, Forli. L. 5.

Munro, J. and *A. Jamieson*, Pocket-Book of Electrical Rules and Tables for the Use of Electricians and Engineers. 4 edit. 32°, bound. London, Griffin. sh. 7,6.

Munro, J., Electricity and its Uses. New and revised Edition. 8°. London, Rel. Tract. Society. sh. 3,6.

Netoliczka, E., illustrirte Geschichte der Elektricität von den ältesten Zeiten bis auf unsere Tage. 8°, VIII, 288 S. Wien, Pichler's Wwe. & Sohn. ℳ 3.

Poiré, P., Physique. 4 édit. 8°, 773 p. avec figures. Paris, Delagrave.

Recknagel, G., Compendium der Experimentalphysik. 2. Aufl. 1. Tl. gr. 8°, XI, 365 S. Kaiserslautern, Tascher. ℳ 6,50.

Rohrbeck, E., Vademecum für Elektrotechniker. 1887. 16°, IX, 234 S. Halle, Knapp. ℳ 2,50.

Rosenberger, Ferd., Geschichte der Physik in Grundzügen mit synchronistischen Tabellen der Mathematik, der Chemie und beschreibenden Naturwissenschaften sowie der allgemeinen Geschichte. Dritter Teil: Geschichte der Physik in den letzten hundert Jahren. Erste Abteilung. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1887. 8°. 318 S.

Nach etwas langer Pause[1]) legt der Herr Verf. wiederum eine Lie-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **4**, S. 424; **6**, S. 510.

ferung seines ausgezeichneten Werkes vor. Wir werden zunächst in diejenige Periode der neueren Physik eingeführt, in der man für die verschiedenen Naturkräfte besondere Arten von Materie annahm und diese — im Gegensatz zu dem gewöhnlichen tastbaren Stoff, dem Träger der Gravitationskraft — als Imponderabilien bezeichnet. Ziemlich früh schon beginnen Angriffe gegen diese sogen. *Newton*'sche Physik. *Rumford, Davy, Young* behaupten die Unmöglichkeit einer stofflichen Natur der Wärme. Die *Kant*'schen Anschauungen, soweit sie veröffentlicht wurden, waren der herrschenden Theorie der Imponderabilien günstig und waren von grossem Einfluss; allein die *Fresnel*'sche Undulationstheorie des Lichtes beseitigte die *Newton*'sche Lichthypothese durchaus. Hier beschreibt der Herr Verf. auch die Bemühungen eines andern grossen Gegners *Newton*'s auf optischem Gebiete, nämlich *Göthe*'s, in höchst anziehender Weise. Die bedeutenden Entdeckungen auf den Gebieten der Elektricität und der Chemie schlugen mehr und mehr die Lehre der Imponderabilien zurück, und es trat die Idee der Umwandlung der Kraft auf. Dieser Periode, die der Verf. von 1815 bis 1840 rechnet, ist der zweite Abschnitt gewidmet. Sie führt zu dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft, dessen Ausbildung die heutige Physik noch beschäftigt. Dass der Elektromagnetismus in dieser geschichtlichen Entwickelung einen besonders grossen Raum beansprucht, ist natürlich, aber auch das Wachstum der übrigen Zweige der Physik, sowie der Chemie, auch der Galvanoplastik und Photographie, wird geschildert. Die gegenseitige Beeinflussung von Philosophie und Physik wird stets eindringlich hervorgehoben. Der Herr Verf. hat sein Material, zu dem auch zahlreiche und genaue biographische Angaben gehören, in sehr ansprechender Weise dem Leser vorgelegt. Die *Weber*'sche Wellentheorie z. B. kann nicht klarer entwickelt werden, als es hier geschehen ist. Wir wollen dies vortreffliche Werk auch dem Chemiker wiederholt empfehlen.

Schneider, zur Geschichte der Physik im 17. Jahrhundert. 1. Abt. 31 S. Programm des Gymn. in Ellwangen.

Stapley, A. M., the Mechanism of Nature, an Essay of the fundamental principles of Natural Philosophy. 8°. 71 p. London, Cornish. sh. 1,6.

Stein, S. Th., das Licht im Dienste wissenschaftlicher Forschung. 2. Aufl. 5. Lfg. gr. 8°. Halle, Knapp. *M* 4. Inhalt: die Photogrammetrie, Militair-Photographie und optische Projectionskunst.

Stein, S. Th., die optische Projectionskunst im Dienste der exacten Wissenschaften. gr. 8°, VIII, 155 S. mit Illustr. Halle, Knapp. *M* 3.

Stewart B., and *W. G. H. Gee*, Lessons in Elementary Practical Physics. Vol. 2: Electricity and Magnetism. 8°, 500 p. London, Macmillan. sh. 7,6.

Stokes, G. G., On Light: On the Beneficial Effects of Light. 8°, 160 p. London, Macmillan. sh. 2,6.

Swinton, A. A. C., the Elementary Principles of Electric Lighting. With 10 Illustrations. 8°, 32 p. London, Lockwood. sh. 1,6.

Troup, F., Spectrum; its Microscopy and Diagnostic and Prognostic Significations. Illustrated with numerons Photochimographic Plates and Chromo-Lithographs. 8°, 262 p. Edinburgh. (London, Simpkin). sh. 15.

Tyndall, J., Heat a Mode of Motion. 7 edit. 8°, 606 p. London, Longmaus. sh. 12.

Tyndall, J., la Chaleur, mode de mouvement. 2 édition française. Traduit de l'anglais par l'abbé Moigno. Nouveau tirage. 18°, XXXI. — 576 p. avec fig. Paris, Gauthier-Villars. fr. 8.

Verdet, E., Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes. Deutsche Bearbeitung von *K. Exner*. 2 Bd. 3. Abtl. (Schluss). gr. 8°. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 5,30.

Voss, *A.*, elementare Darstellung der mechanischen Wärmetheorie für Gase. 4°, 20 S. mit Illustr. Berlin, Gärtner. *M* 1.

Waeber, *R.*, Lehrbuch für den Unterricht in der Physik, mit besonderer Berücksichtigung der physikalischen Technologie und der Meteorologie. 5. Aufl. gr. 8°, 34 S. mit Illustr. Leipzig, Hirt & Sohn. *M* 3,75.

Weinhold, *Ad. F.*, physikalische Demonstrationen. Anleitung zum Experimentiren im Unterricht an Gymnasien, Realschulen und Gewerbschulen. 2. verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 4 lith. Tafeln und gegen 500 in den Text gedr. Holzschnitten. 1. u. 2. Lfg. gr. 8°. Leipzig, Quandt & Händel. *M*. 7,50.

Willmann, *C.*, das Telephon. Ein Rückblick auf die Geschichte der Telephonie und eine Anweisung zur Anwendung der Telephone für private und industrielle Zwecke. 88 S. Rostock, Ahrens jun. *M* 1,50.

Wüllner, *A.*, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Bd. Die Lehre vom Magnetismus und von der Elektricität. 4. Aufl. gr. 8°, XII, 1231 S. Leipzig, Teubner. *M* 16,80.

Winter, *W.*, Lehrbuch der Physik zum Schulgebrauche. gr. 8°, VIII, 495 S. München, Th. Ackermann. *M* 4,80.

Wuest, *C.*, Abriss der Geschichte der Elektricität. 8°, 68 S. Wien, Pichler's Wwe. & Sohn. *M* 0,80.

Zetzsche, *K. E.*, Handbuch der elektrischen Telegraphie. 3. Bd. 1. Hälfte. Die elektrische Telegraphie im engeren Sinne. 5. Lfg. Die Telegraphenapparate. 8°. Berlin, Springer. *M* 7,40.

II. Chemie.

Agenda du Chimiste, à l'usage des ingenieurs, physiciens, chimistes, fabricants de produits chimiques etc. Edition 1885. 396 p. Paris, Hachette & Co. fr. 2,50.

Altmann, *E.*, Grundriss der Chemie. 2. Tl. Organische Chemie. 2. Aufl. 128 S. Leipzig, Scholtze. *M* 1,80.

Anleitung kurz gefasste, zur qualitativen chemischen Analyse. gr. 8°, 37 S. Giessen, Ricker. *M* 1,60.

Anschütz, *R.*, die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. gr. 8°, 32 S. mit 1 Tafel. Bonn, Behrendt. *M* 1. s. S.

Arendt, *R.*, Leitfaden für den Unterricht in der Chemie. 2. Aufl. 8°, 86 S. Hamburg, Voss. *M* 0,80.

Arendt, *R.*, Methodischer Lehrgang der Chemie. 8°, 88 S. Halle, Buchh. des Waisenhauses. *M* 3,60.

Arendt, *R.*, Grundzüge der Chemie, methodisch bearbeitet. 2. Aufl. 8°, XII, 252 S. Hamburg, Voss. *M* 2.

Athanasesco, *N.*, Recherches sur quelques sulfates basiques cristallisés. 4°, 44 p. Paris, impr. Davy.

Beilstein, *F.*, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 6. umgearbeitete Aufl. 8°, 78 S. Leipzig, Quandt & Händel. *M* 1,50.

Beilstein, *F.*, Handbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Hamburg, Voss. 14—23. Liefg. à *M* 1,80.

Bernays, *A. J.*, Notes on Analytical Chemistry for Students in Medicine. 8°, 130 p. London, Churchill. sh. 4,6.

Bernthsen, *A.*, kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1887. 8°, XV und 492 S. *M* 8.

Unter den kürzeren Lehrbüchern der Chemie nimmt das vorliegende einen ehrenvollen Platz ein. Durch eine zweckmässige Zusammenstellung des fast erschreckend grossen Materials, welches die organische Chemie

darbietet und noch täglich vermehrt, Hervorhebung des Wichtigen und Typischen, Beiseitelassung von Einzelheiten wird vom Verf. eine gute Uebersicht über das grosse Gebiet dieser Wissenschaft gegeben. Höchst zweckmässig sind die an der Spitze der einzelnen Capitel stehenden tabellarischen Uebersichten über die Haupteigenschaften der Angehörigen der betreffenden Gruppe. Die chemischen Theorien sind in klarer Weise vorgetragen, und auch die geschichtliche Entwickelung derselben ist berücksichtigt worden. Die wichtigeren Entdeckungen in der organischen Chemie sind bis auf die aus jüngster Zeit mitgeteilt; das Unwesentliche ist vom Wesentlichen mit sicherer Hand ausgeschieden. Das den Uebergang von den Methan- zu den Benzolderivaten behandelnde Capitel scheint uns besonders gelungen zu sein. Namentlich dem Studirenden sei das Buch bestens empfohlen!

***Berthelot*, *M.*, und *E. Jungfleisch*,** Traité élémentaire de chimie organique. 3 édit. 2 vol. in 8°, 578 und 596 p. Paris, Ve. Dunod.

***Blarez*, *C.*,** Sur quelques appareils à l'usage des laboratoires de chimie. 15 p. avec fig. Bordeaux, impr. Gounouilhou.

***Casselmann*, *W.*,** Leitfaden für den wissenschaftlichen Unterricht in der Chemie. 1. u. 2. Curs. 5. Aufl., bearb. von G. Krebs. gr. 8°. Wiesbaden, Bergmann. *M* 4,40.

Chemiker-Kalender 1887. Von ***R. Biedermann.*** 2 Tle. 16°, 289 u. 142 S. Berlin, Springer. *M* 3,50.

***Croley*, *L.*, *C.*,** Guide to Elementary Chemistry for Beginners. 12°. New-York. sh. 4,6.

***Desaignes*, *V.*,** Travaux de chimie organique. 8°, 177 p. Vendôme, impr. Lemercier.

***Dittmar*, *W.*,** Analytical Chemistry: a Series of Laboratory Exercises. New. edit. 12°, 158 p. London, Chambers. sh. 2,6.

***Duclaux*, *E.*,** Action de la lumière solaire sur les substances hydrocarbonées. 8°, 54 p. Nancy, impr. Berger-Levrault et Co.

***Ellis*, *G. E. R.*,** Papers on Inorganic Chemistry. With numerical answers, progressively arranged. 158 p. Part I, Part II, 136 p. London, Rivingtons. à sh. 2.

Encyclopédie chimique, publiée sous la direction de ***M. Fremy.*** Paris, Dunod.

Tome III. Métaux. ***Moissan*,** Manganèse. 8°, 254 S.

Nach den meisten Richtungen hin ist diese Monographie des Mangans sehr ausführlich und gewissenhaft bearbeitet. Unter den Manganlegirungen ist z. B. dem wichtigen Ferromangan ein grosser Raum gewidmet. Dagegen finden wir bei den Manganiten, den Verbindungen des Manganbioxyd nur die Arbeit von ***Gorgeu*** (Ann. phys. chim. [5] **66**, 153) erwähnt; der zahlreichen Arbeiten, die aus Anlass des ***Weldon***'schen Chlorprocesses über diesen Gegenstand von ***Weldon*** selbst und von Anderen veröffentlicht sind, wird nicht gedacht. Das analytische Verhalten des Mangans ist genau angegeben.

Tome III. Métaux. ***Rousseau*,** Potassium. 8°. 220 S.

Nach einer kurzen historischen Einleitung behandelt der Verf. die Chemie des Kaliums und seiner Verbindungen in eingehender Weise. Auch die bei vielen Kaliumverbindungen so wichtigen physikalischen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse und thermochemische Daten sind nach den besten Quellen aufgeführt. Das ***Castner***'sche Verfahren der Darstellung der Alkalimetalle ist noch nicht erwähnt. Dem Buche ist ein bibliographisches Verzeichnis beigegeben, dagegen fehlen Inhalt und Register.

Tome VIII. Chimie organique. ***Alb. Colson*,** Essai sur l'isomérie de position. 8°, 72 S.

In diesem Heft wird zunächst ein kurzer Abriss über die in Frankreich noch immer nicht heimische neuere Atomtheorie gegeben; die atomistische Schreibweise wird aber nicht acceptirt. Nach einer Discussion der *Kekulé*'schen Benzolformel finden wir eine lückenhafte Beschreibung der Bildungsweisen der Xylolderivate, an welchen die Isomerieverhältnisse klar gelegt werden sollen. Das Buch schliesst mit einer Betrachtung der physikalischen, besonders der thermischen Verhältnisse der Xylolderivate.

Tome VIII. *E. Bourgoin*, Alcalis organiques artificiels, 2. partie: Série aromatique. S. 305—1591.

Dies mit grossem Fleiss ausgearbeitete Werk gereicht der chemischen Litteratur zur Zierde. Bis auf die neueste Zeit sind alle einschlägigen Arbeiten von nur einiger Bedeutung gewissenhaft berücksichtigt. Der Verf. versäumt auch nicht, die Constitution der Verbindungen zu discutiren und bei technisch wichtigen Körpern deren Darstellung im Grossen kurz zu erwähnen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, wollen wir nur durch Aufzählung der Hauptabschnitte den Gang des Werkes kurz skizziren: Anilin, Substitutionsproducte desselben, secundäre und tertiäre Derivate desselben, Diazobenzol, Toluidine, Benzylamine, höhere Homologe des Anilins, Hydrazine, Pyrrolbasen, Pyridin und dessen Derivate, Pyridincarbonsäuren, Chinolin und Derivate, Naphtylamine, wasserstoffarme Basen ($C^nH^{2n-13}N$ bis $C^nH^{2n-29}N$), Diazoverbindungen, Phenylendiamin und Homologe, Benzenylamidin und Verwandte, Amidine und Aldehydine, wasserstoffarme Diamine (Naphtylendiamin u. s. w.), Triamine (Rosanilin u. s. w.), Basen mit 4 bis 8 Atomen Stickstoff, endlich Zusätze über Arbeiten, die während der Drucklegung des Werkes erschienen sind. Das Buch lässt an Vollständigkeit nichts zu wünschen übrig und sei bestens empfohlen.

Tome X. Applications. *Léon Lefèvre*, Teinture et apprêts des tissus de coton. 240 S.

Für den jungen Chemiker, der in eine Färberei und Druckerei eintritt, ist dies Buch ein empfehlenswerter Führer. In kurzen Zügen wird das Wichtigste mitgeteilt, und man wird viele praktische Bemerkungen finden. Die Darstellung wird durch eine grosse Anzahl von Illustrationen unterstützt. Nach einer kurzen Geschichte der Baumwolle wird die Vorbereitung derselben für die Färberei und Druckerei, dann diese selbst in ihrem apparativen Teil beschrieben. Im zweiten Abschnitt werden nach einem Capitel über die Beizen die natürlichen und künstlichen Farbstoffe abgehandelt, letztere freilich so, dass ein chemisches Lehrbuch dabei unentbehrlich ist. Die Darstellung derselben wird nie durch Formeln und Gleichungen erläutert; auch ist die Abhandlung nicht vollständig. Sehr nützlich sind die dann folgenden Angaben über die Untersuchung der Farbstoffe als solcher und auf dem Gewebe, sowie über die Colorimetrie. Viel Originales bietet der zweite Teil des Buches, welcher der Appretur gewidmet ist. Die zahlreichen hierher gehörigen Apparate und Maschinen sind meistens bildlich dargestellt; auch fehlt es nicht an bewährten Recepten. — Das praktische Buch wird sich ohne Zweifel viele Freunde erwerben.

Encyklopädie der Naturwissenschaften. Breslau, Ed. Trewendt.

Schenk, Handbuch der Botanik. 18. und 19. Lfg., S. 303—538.

Diese Lieferungen enthalten den Schluss von *Drude's* vorzüglicher Arbeit: „Systematische und geographische Anordnung der Phanerogamen". Der geographische Teil bringt eine ausführliche Uebersicht über die gegenwärtige Verteilung der Ordnungen des Systems und enthält eine sehr interessante Abhandlung über die biologische Pflanzengeographie als Teil der physikalischen Geographie. Ueber den in Lfg. 19 beginnenden Aufsatz: Die Morphologie und Physiologie der Pflanzenzelle von *A. Zimmermann* werden wir nach Schluss derselben referiren.

Kenngott, Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. 13. (Schluss-) Lieferung. S. 513—673.

Der Inhalt der Lieferung besteht zunächst in dem Schluss der Abhandlung über Zeolithe. Dann folgt eine Abhandlung über Zwillingsbildung von *Kenngott*. Die drei restirenden geologischen Aufsätze: „Vulkane", „die geologischen Wirkungen des Wassers", „geologische Zeitrechnung", deren Erscheinen durch das plötzliche Hinscheiden des Prof. *Lasaulx* verzögert wurde, sind von Prof. *Hoernes* bearbeitet, welcher, im Sinne seines Vorgängers arbeitend, vortreffliche, den Forschungen der Neuzeit durchaus entsprechende Beiträge geliefert hat. Es ist hiermit das Handwörterbuch abgeschlossen und damit ein Werk geschaffen, das der deutschen Wissenschaftlichkeit zu hoher Ehre gereicht. Ein umfangreiches, sorgfältig ausgearbeitetes Register erleichtert erheblich den Gebrauch des vortrefflichen Werkes, das in keiner naturwissenschaftlichen Bibliothek fehlen darf.

Ladenburg, *A.*, Handwörterbuch der Chemie. 20.—25. Lfg. S. 481—642.

Der wertvolle Aufsatz *O. Jacobsen's* über Glycoside ist zu Ende geführt. Dieser sehr gründlichen Arbeit wird durch das Erscheinen einer Sonderausgabe (s. S. 564) mit Recht eine grössere Verbreitung verschafft. Ferner finden wir noch die Artikel „Glyozaline" von *O. Jacobsen*, „Gold" von *R. Biedermann*, „Guanidin" von *Berend*, „Harn" von *E. Salkowski*, „Harnsäuregruppe" von *O. Jacobsen*, „Harnstoff" von *Weddige*, „Harze" von *Berend*, „Heptylverbindungen" und „Hexylverbindungen" von Demselben, „Homologie" von *Ladenburg*, „Horngewebe" von *Drechsel*, „Hydrazine" von *Stoehr*, „Imidoäther" von *Weddige*, „Imine" von *Ladenburg*, „Indigogruppe" von *Rügheimer*, „Indium" von *R. Biedermann*, „Jod" von *Stoehr*, „Iridium" von *R. Biedermann*, „Isomerie" von *Ladenburg*, „Isomorphie" von *E. Wiedemann*, „Kalium" von *R. Biedermann*, „Kautschuk" von *Engler*, „Ketonalkohole, Ketone und Ketonsäuren" von *Weddige*, „Knochen" von *Drechsel*, „Kobalt" von *Stoehr*. Die Aufsätze sind sehr gewissenhaft bearbeitet, und der jetzt vollendete fünfte Band stellt sich seinen Vorgängern würdig zur Seite.

Erlenmeyer, Lehrbuch der organischen Chemie. 6. Lieferung (1 Tl., 2. Bd., 2. Lief.). Redigirt von *Otto Hecht*. Leipzig, Winter, 1886. IV u. S. 209—294. gr. 8°. *M* 6.

Mit dieser Lieferung wird die Chemie der C^4-Verbindungen abgeschlossen. Sie enthält nach der zwar nicht schönen, aber logischen Nomenclatur Erlenmeyers die Geschichte der Verbindungen des Butons, Butonyls, Butuns, Butunyls, ferner der Butylen (C^4H^8)-, Crotylen (C^4H^6)- und C^4H^2 (Tetracarbun)-Verbindungen, während von der C^4H^4-Gruppe noch kein Repräsentant bekannt ist. Die früher erwähnten Vorzüge, die eingehende Berücksichtigung der Theorie neben ausführlicher Beschreibung der Eigenschaften der Körper kommen auch in dieser Lieferung vollauf zu Geltung. 2. Teil.

E. Erlenmeyers Lehrbuch der organischen Chemie. II. T. Die aromatischen Verbindungen. Begonnen von *Rich. Meyer*, fortgesetzt von *Heinr. Goldschmidt*. 1. Bd. 5. und 6. Lief. Leipzig, Winter, 1886. 641—800 S. gr. 8°. à *M* 3.

Mit derselben Gewissenhaftigkeit, durch welche die früheren Lieferungen sich auszeichnen, hat der Herr Verf. in der vorliegenden seinen Gegenstand, die Anilinderivate, behandelt. Zunächst werden die Anilide der zwei- und dreibasischen Säuren beschrieben, dann die Anilidosäuren, welche eingeteilt werden in Anilsäuren, das sind Abkömmlinge mehrbasischer Säuren, in welchen ein Hydroxyl in einer Carboxylgruppe durch den Anilinrest $C^6H^5 \cdot NH$ ersetzt ist, und aromatische Alanine, den Amidosäuren der Fettreihe entsprechende Anilidosäuren. Mit den Halogen- und

Nitrosubstitutionsproducten schliesst die fünfte Lieferung; in der sechsten werden die Homologen des Anilins abgehandelt. Die Theorie der Verbindungen ist klar entwickelt; der Studirende wird deshalb diese Bearbeitung mit Nutzen gebrauchen. Ausführliche Litteraturangaben zeigen den Weg zu eingehenderer Nachforschung.

Florence, A., les Alcaloïdes des solanées. 4°, 113 p. Lyon, Impr. nouvelle.

Friedel, Ch., Cours de Chimie organique professé à la faculté des sciences de Paris pendant le deuxième semestre 1884—1885. 1. partie: Série grasse. 4°, 134 p. Paris, impr. Laroche et fils.

Gautier, A., Cours de Chimie. Tomes 1 et 2. 2 volumes. In-8°. T. 1. Chimie minérale. 644 p. avec 264 fig. T. 2. fasc. 1: Chimie organique. 368 p. avec 105 fig. Paris, Savy. fr. 32.

Gayon, U., et G. Dupetit, Recherches sur la réduction des nitrates par les infiniment petits. In-8°, 112 p. avec fig. et planche. Bordeaux, impr. Gounouilhou.

Gérardin, A., Chimie organique. 144 p. avec fig. Paris, Delagrave.

Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 6. Aufl. Herausgegeben von *K. Kraut*. 2. Bd. 1 Abtl. 14.—16. Lfg. gr. 8°. Heidelberg, Winter. *M* 1,50.

Gordon, J. H., Aids to Practical Chemistry, especially arranged for the Analysis of Substances containing a single Base and acid radicle. 66 p. London, Bailière. sh. 2.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Neu bearbeitet von *A. Michaelis*. 4. Abth. 1. Hälfte. gr. 8°. 624 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 12.

Greve, E., Probe eines Leitfadens für den Unterricht in der anorganischen Chemie. 38 S. 8°.

Hagemann, G. A., über Wärme- und Volumveränderung bei chemischen Vorgängen. Aus dem Dänischen von *P. Knudsen*. gr. 8°. 16 S. Berlin, Friedländer & Sohn. *M* 0,60.

Hagemann, G. A., Studien über das Molecularvolumen einiger Körper. Uebersetzt von *P. Knudsen*. 8°. 58 S. Berlin, Friedländer & Sohn. *M* 1,20.

Handwörterbuch, neues, der Chemie. Im Verein mit Gelehrten bearbeitet und redigirt von *H. v. Fehling*. Fortgesetzt von *C. Hell*. 53. bis 57. Lfg. 8°. Braunschweig, Vieweg & Sohn. à *M* 2,40.

Haraucourt, C., Cours élémentaire de chimie. 3 édit. 8°, 352 p. avec fig. Paris, André-Guédon. fr. 4.

Henrici J., kleiner Grundriss der Elementar-Chemie. 8°, 88 S. Leipzig, Teubner *M* 1,20.

Henninger, A., sur quelques dérivés de l'érythrite et les formines des alcools polyatomiques, 31 p. et portrait. Paris, Gauthier-Villars.

Hjelt, Edv., Grundzüge der allgemeinen organischen Chemie. gr. 8°, VIII, 210 S. Berlin, Oppenheim. *M* 3,50.

Das Buch kann mit Recht den Anspruch erheben, eine Ergänzung zu jedem Lehrbuch der organischen Chemie zu sein. Die systematische Anordnung des Stoffes ist hier nach den Reactionen, nach den Methoden zur Darstellung der Körper, getroffen. Von einer Beschreibung der einzelnen Verbindungen ist abgesehen; das findet man eben in den bisherigen Lehrbüchern. Dagegen sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der organischen Körpergruppen eingehend besprochen. Hierdurch wird nicht nur eine gute Uebersicht über das Gebiet der organischen Chemie gegeben, sondern es wird auch der Chemiker befähigt, mit richtigem Urteil geeignete Methoden zur Darstellung neuer Körper zu wählen. Die neueren Affinitätslehren und die für diese so wichtigen thermochemischen Ergebnisse sind

von dem Herrn Verfasser berücksichtigt worden. Wegen der kurzen und einfachen Darstellung empfiehlt sich das Buch besonders zum Gebrauch für die Studirenden.

Hjelt, *E.*, die intramoleculare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen. 66 S. Helsingfors (Berlin, O. Enslin). *M* 2,50.

Hogouneng, *L.*, les Alcaloïdes d'origine animale. In-8°, 99 p. Paris, Baillière et fils.

Jacobsen, *O.*, die Glycoside. 8°, 174 S. Breslau, Trewendt. *M* 4,50.

Jagnaux, *R.*, Traité de chimie analytique e tappliquée. 4 vol. In-8°. Paris, Doin. fr. 18.

Jansen, *K.*, methodischer Leitfaden der Physik und Chemie. 252 S. Freiburg, Herder. *M* 3.

Kleyer, *A.*, die Chemie in ihrer Gesamtheit bis zur Gegenwart und die chemische Technologie bis zur Neuzeit. 1.—19. Heft. Stuttgart, Maier. à *M* 0,25.

Krüss, *G.*, Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes. 8°. 112 S. München, Rieger. *M* 3.

Ladenburg, *A.*, Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren. 2. Aufl. gr. 8°, XI, 354 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 6.

Die verschiedenen Entwickelungsphasen, welche die Chemie seit *Lavoisier* bis auf unsere Tage durchlaufen hat, werden von dem Herrn Verf. mit rühmenswerter Objectivität und in fesselnder Darstellungsweise geschildert. Durch ausgedehnte Quellenangabe wird der Leser in den Stand gesetzt, die Urteile des Verfassers zu prüfen und einen Gegenstand weiter zu verfolgen. Die geschichtliche Entwickelung der chemischen Theorien ist bis auf die neueste Zeit fortgeführt. Dass in diesen letzten Abschnitten Einer oder der Andere einen Teil vernachlässigt, einen andern über Verdienst hervorgehoben finden wird, ist möglich und begreiflich; ist es doch dem Zeitgenossen fast unmöglich, eine neu entstehende wissenschaftliche Wahrheit ihrer Bedeutung nach richtig zu würdigen; erst der Verlauf einer gewissen Zeit lehrt die Wichtigkeit derselben. Immerhin wird die maassvolle Darstellung des Herrn Verf. keinen Anlass zu Reclamationen geben. Den Sätzen über Thermochemie hätten wir einen Zusatz über die Arbeiten *Stohmann's* und den Einfluss der neueren Thermodynamik auf den dritten *Berthelot*schen Satz zu wünschen. Das L'sche Werk ist eine höchst wertvolle Ergänzung der grösseren *Kopp*'schen Bücher; es ist mit ganz anderem wissenschaftlichen Ernst geschrieben, als z. B. *Hoefer's* Histoire de chimie. Es gewährt ein richtiges Verständnis für die heute herrschenden theoretischen Anschauungen und muss deshalb einem jedem Chemiker zum Studium empfohlen werden.

Lasne, *Henri*, Etude sur la solubilité des phosphates et superphosphates 96 p. Paris, impr. Gerbe. fr. 1,50.

Lellmann, *E*, Principien der organischen Synthese. XI, 511 S. Berlin, Oppenheim. *M* 10.

Obgleich die Summe von Thatsachen, welche die organische Chemie darbietet, eine ungeheuer grosse ist und auf den ersten Blick eine erschreckende Mannigfaltigkeit zeigt, so sind doch die Methoden, nach welchen die zahllosen Körper synthetisch aufgebaut werden, in ihrer Zahl nur beschränkt. Wenn nun auch jeder Chemiker weiss, wie er ein Reductions-, ein Diazotirungsverfahren u. dgl. auszuführen hat, so verlangen doch Constitution und physikalische Eigenschaften der Körper häufig Abänderungen der allgemeinen Reactionen, deren Studium nicht nur für das praktische Arbeiten im Laboratorium, sondern auch für die Bestimmung der Eigenschaften und der Constitution neu dargestellter Körper, ja für deren Stellung

im chemischen System von grosser Wichtigkeit ist. Es ist deshalb ein höchst dankenswertes Unternehmen des Herrn Verf., die organische Chemie von dem Standpunkt der synthetischen Reactionen aus geordnet zu haben. Der praktische Wert des Buches ist unverkennbar. Häufige Literaturangaben ermöglichen das eingehende Studium an der Quelle. Wir bedauern nur, dass der Herr Verf. es nicht für angemessen erachtet hat, die thermischen Verhältnisse bei den Reactionen der Kohlenstoffverbindungen zu berücksichtigen. Die Neutralisations- und Bildungswärmen geben uns doch bei der Esterbildung, bei Substitutionsvorgängen u. dgl. höchst beachtenswerte Fingerzeige. Im Uebrigen sind die Reactionsvorgänge, besonders auch in Bezug auf Isomerie, überhaupt die chemische Constitution der Körper, in grösster Vollständigkeit vorgetragen.

S. M. Losanitsch. Хемиска Технологига, Chemische Technologie. 1. Teil: Wasser und Brennstoffe. Belgrad, Staatsbuchdruckerei und Gerold & Co. in Wien 1887. 8°. 176 S. (in serbischer Sprache).

S. M. Losanitsch, Анализе Београдских и Толчидерских пиланих бода etc., Analyse Belgrader Trinkwässer, serbischer Mineralwässer und serbischer fossiler Kohlen. Belgrad, Staatsbuchdruckerei und Gerold & Co. in Wien 1886. 8°. 60 S. (in serbischer Sprache).

Lupton, S., Chemical Arithmetic. With 1200 Examples. 2 edit. 170 p. London, Macmillan. sh. 4,6.

Meusel, E., die Quellkraft der Rhodonate und die Quellung als Ursache fermentartiger Reactionen. 8°, 36 S. Gera, Reisewitz. *M* 1,50.

Diese Abhandlung behandelt Versuche, welche durch die eigentümlich giftige und keimungshemmende Wirkung des Rhodanammoniums (das oft in aus Gaswasser dargestelltem Ammoniumsulfat enthalten ist) auf Pflanzensamen veranlasst sind. Diese Wirkungen haben ihre Ursache in dem Quellungsvermögen, welches die Rhodanate den Kohlehydraten (Stärke) und Eiweisskörpern gegenüber äussern. Die kleine Schrift bietet viele neue Ausblicke auf die Molecularphysik, die physiologische und Agriculturchemie.

Mitteregger, J., Lehrbuch der Chemie für Oberrealschulen. 1. Teil. Anorganische Chemie. 3. Aufl. 278 S. Wien, Hölder. *M* 3.

Mohr's, F., Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Neu bearbeitet von *A. Classen.* 6. Aufl. XVIII, 887 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 20.

Ostwald, Wilh., Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II. Band. Verwandtschaftslehre. Leipzig, Engelmann. 1887. 8°. 909 S.[1]) *M*. 20.

Dieser (Schluss-) Band des hervorragenden Werkes handelt zunächst von der Thermochemie und der Photochemie. Die Thermochemie ist, der Wichtigkeit des Gegenstandes entsprechend, mit verhältnismässig grosser Ausführlichkeit bearbeitet. Das vielfach zerstreute Material ist systematisch angeordnet, und so ist ein vollständiges Lehr- und Handbuch der Thermochemie entstanden. In der Einleitung wird die Geschichte der thermochemischen Lehren mitgeteilt, wobei sich dann die Gelegenheit darbietet, die halb vergessenen und gewöhnlich übergangenen Arbeiten von *Germain Henri Hess* in St. Petersburg in das richtige Licht zu stellen. In der That hat *Hess* schon 1840 das Verhältnis zwischen chemischem Vorgang und der begleitenden Wärmetönung erkannt. Für die Benennung der thermochemischen Grössen benutzt der Herr Verf. die ursprünglich von *Schüller* und *Wartha* vorgeschlagene Einheit (als K bezeichnet), welche die von 1 g Wasser zwischen Siede- und Gefrierpunkt abgegebene Wärmemenge bedeutet. Dieselbe ist fast genau 100 mal grösser, als die bei 18° gemessene praktische Calorie. Es kommt nun allerdings zu dieser „kleinen"

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 521.

und der 1000 mal grösseren „grossen Calorie“ noch eine dritte Wärmeeinheit hinzu, die aber wegen ihrer rationellen Ableitung sehr wol existenzberechtigt ist. Nachdem die allgemeinen Grundsätze der Thermochemie, die Ausführung und Berechnungen thermochemischer Messungen mit grosser Klarheit erörtert worden sind, wendet der Herr Verf. sich zu der speciellen Thermochemie, indem zuerst die Nichtmetalle, dann die Metalle und schliesslich die organischen Verbindungen behandelt werden. Die Salzbildung als hervorragend wichtiger Gegenstand wird in einem besonderen Capitel allgemein besprochen. Es sind, wie es scheint, alle vorhandenen thermochemischen Daten, u. a. auch die neuerdings von *Stohmann* erhaltenen Verbrennungswärmen, berücksichtigt worden. Den Rechnungen sind stets die *Thomsen*'schen Zahlen, als diejenigen, die nach des Verfassers Ansicht den grössten Anspruch auf Genauigkeit machen können, zu Grunde gelegt.

Einen weit geringeren Raum als die Thermochemie nimmt das zweite, der Photochemie gewidmete Capitel ein. Der Herr Verf. hat die hierher gehörigen Forschungen soweit berücksichtigt, als sie von allgemeiner Bedeutung für die Theorie sind, so die Assimilationsthätigkeit der Pflanzen. Das grosse, von der Photographie herbeigeschaffte Material hat nur in beschränktem Maasse berücksichtigt werden können.

In dem Capitel über Elektrochemie findet sich manches Neue, besonders die von *Ostwald* herrührende Methode zur Messung einzelner Contactpotentiale.

Der letzte Teil des Buches behandelt die chemische Verwandtschaft und schildert zunächst die historische Entwickelung „dieses höchsten Gebietes der wissenschaftlichen Chemie“. Dann wird in logischer Folge die chemische Mechanik entwickelt. Das Gesetz der Massenwirkung, überhaupt die kinetische Moleculartheorie ist wol noch nie in solcher zugleich leicht verständlicher und echt wissenschaftlicher Weise dargestellt worden. Der Schluss behandelt die Messung der chemischen Verwandtschaft. Ausser den bekannten Versuchen *Menschutkin's* über Esterbildung finden wir hier auch viele von O. herrührende Bestimmungen.

Wie der erste Band der allgemeinen Chemie des Herrn O. ist auch dieser zweite von echt wissenschaftlichem Geiste beseelt, und die wissenschaftliche Litteratur ist um ein Hauptwerk reicher geworden. Besonders der die Thermochemie behandelnde Teil muss aufs wärmste empfohlen werden.

Parmentier, *F.*, Guide élémentaire pour les premières recherches d'analyse qualitative des matières minérales. 152 p. avec fig. Paris, Ve. Dunod.

Pinner, *A.*, Einführung in das Studium der Chemie. 8°, 111 S. Berlin, Oppenheim. *M* 2.

Polis, *A.*, Grundzüge der theoretischen Chemie für Studirende. 145 S. Aachen, Barth. *M* 2,40.

Poiré, *P.*, Leçons de chimie. 5 édit. 298 p. avec fig. Paris, Delagrave. fr. 3.

Regodt, *H.*, Notions de chimie applicables aux usages de la vie. 27 édit. 12°, 258 p. avec fig. Paris, Delalain frères.

Remsen, *Ira*, an Introduction to the Study of Chemistry. 8°, 392 S. London, Macmillan. sh. 6,6.

Remsen, *I.*, Einleitung in das Studium der Chemie. Deutsch bearbeitet von *K. Seubert*. 8°, XIII, 445 S. Tübingen, Laupp. *M* 6.

Remsen, *I.*, Elementary Chemistry, a Text-Book for Beginners. New-York. sh. 5.

Roscoe, *H. E.*, and *C. Schorlemmer*, a Treatise on Chemistry. Vol. 3. The Chemistry of the Hydrocarbons and their Derivatives, or Organic Chemistry. 8°, 384 p. London, Macmillan. sh. 18.

Roscoe, *H. E.* und *C. Schorlemmer*. Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

IV. Band. Organische Chemie, II. Teil, 2. Abteilung. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 8°. S. 337—672.

Diese Lieferung enthält die Chemie des Toluols und seiner den Benzolderivaten entsprechenden Abkömmlinge, sodann die Benzylderivate, an welche sich die Benzoyl-, die Oxybenzyl- und Oxybenzoylverbindungen anschliessen. Nach Vollendung des Bandes werden wir auf die Vorzüge der vortrefflichen Arbeit zurückkommen.

Schafft, *A.*, Uebersichtstafeln zum Unterricht in der anorganischen Chemie und Mineralogie. 8°, 160 S. Bielefeld, Velhagen & Klasing. *M* 2,60.

Schmidt, *Ernst*, Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie. I. Band. Anorganische Chemie. Zweite vermehrte Auflage. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1887. 8°. XXII u. 1065 S.

In dem kurzen Zeitraum, der seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Werkes[1]) verflossen ist, ist die Editio II der Pharmacopoea germanica herausgegeben worden. Dieser Umstand, sowie die Veröffentlichung vieler Neuerungen auf dem Gebiete der Technik und pharmaceutischen Chemie hat dem Herrn Verf. Anlass zu manchen Verbesserungen und Ergänzungen gegeben, so dass sein beliebtes Werk völlig auf der Höhe der heutigen Wissenschaft steht. Die allgemeinen Eigenschaften der Körper und die chemischen Theorieen werden in genügender Ausführlichkeit vorgetragen. Vor allem verdient hervorgehoben zu werden, dass der Untersuchung und Wertbestimmung der pharmaceutisch wichtigen und Handelsproducte eingehende Mitteilungen gewidmet sind. Dadurch wird das Buch nicht nur für den Pharmaceuten, sondern auch für den Gerichts- und Handelschemiker von grossem praktischen Nutzen. Hier und da scheint uns allerdings das Maass der Ausführlichkeit etwas überschritten und die Gruppirung der Thatsachen keine ganz zu rechtfertigende zu sein. So ist z. B. die Bildung von Wasserstoff aus Alkalimetall und Wasser sicher keine Darstellungsmethode dieses Gases, und die Erläuterung dieses Vorganges durch zwei Gleichungen, einmal für Kalium, einmal für Natrium, ist mindestens zur Hälfte überflüssig. Die Darstellung des Wasserstoffes „durch Uebergiessen von Metallen mit Säuren" ist in dieser allgemeinen Form nicht richtig. Dagegen fehlt die technisch wichtige Darstellung von Wasserstoff durch Erhitzen von Zink mit Kalkhydrat und gewissen wasserhaltigen Salzen.

Sexton, *A. H.*, Outlines of qualitative Analysis. 134 p. London, Griffin. sh. 3.

Shenstone, *W. A.*, a practical Introduction to Chemistry. 122 p. London, Rivingtons. sh. 2.

Taylor, *R. L.*, Analysis Tables for Chemical Students. 46 p. London, Low. sh. 1.

Taylor, *R. L.*, Chemistry for Beginners 106 p. London, Low. sh. 1,6.

Teplow, *M. N.*, die Schwingungsknoten-Theorie der chemischen Verbindungen. Uebersetzt von *L. Jawein*. Leipzig, Voss' Sortiment. à Lief. *M* 3.

Texeira-Mendes, *R.*, la Philosophie chimique d'après *Auguste Comte*. Indications générales sur la théorie positive des phenomènes de compositions et de décomposition, suivies d'une appreciation sommaire de l'état actuel de la chimie. XX u. 256 p. Paris, impr. Beaudelot.

Topf, *G.*, jodometrische Studien. 106 S. Wiesbaden, Kreidel. *M* 2.

Trimble, *H.*, Practical and Analytical Chemistry. 2 edit. Philadelphia. sh. 7,6.

Troost, *L.*, Traité élémentaire de chimie. 9. édit. 890 p. 480 fig. Paris, Masson.

Verneuil, *A.*, Recherches sur quelques combinations azotées du sélénium. 88 p. Paris, Gauthier-Villars.

Vlasto, *E.*, les origines de l'alchimie par *M. Berthelot*: Analyse. 24 p. Paris, Chaix.

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 560.

Wilbrand, F., Leitfaden für den methodischen Unterricht in der anorganischen Chemie. 5. Aufl. 231 S. mit 59 fig. Hildesheim, Lax. ℳ 3,60.

Wislicenus, J., über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molecülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen. 77 S. mit Fig. Leipzig, Hirzel. ℳ 4.

Wöhler's Grundriss der organischen Chemie. Neu bearbeitet von *R. Fittig*. 11. Aufl. 2. Hälfte. 8°, XXIII und S. 445—1115. Leipzig, Duncker & Humblot. ℳ 10,20.

Wolff, H., und *J. Baumann*, Tabellen zur Berechnung der organischen Elementaranalyse. 8°. 4 S. Berlin, Springer. ℳ 0,30.

Wurtz, A., Dictionnaire de chimie pure et appliquée, comprenant la chimie organique et inorganique, la chimie appliquée à l'industrie, à l'agriculture et aux arts, la chimie analytique, la chimie physique et la minéralogie. Supplément. Fasc. 9 à 11 (Fin.) Paris. Hachette & Co. à fr. 3,50.

Wunderlich, Ae, Configuration organischer Molecüle. 32 S. Leipzig, Leitholdt. ℳ 1.

Zaengerle, M., Grundriss der organischen Chemie. 3. Aufl. 168 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 1,40.

Zaengerle, M., Grundriss der anorganischen Chemie. 3. Aufl. 294 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 2,80.

Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausgegeben von *W. Ostwald* und *J. H. van't Hoff*. 1. Bd. 1. Heft. gr. 8°, 48 S. Leipzig, Engelmann. ℳ 1.
Eine sehr empfehlenswerte Zeitschrift.

III. Chemische Technologie.

Allen, A. H., Commercial Organic Analysis. 2 édit. Vol. 2. Fixed Oils and Fats. Hydrocarbons. 8°, 590 p. London, Churehill. ℳ 17,06.

Balling Carl, A. M., Fortschritte im Probirwesen. (Umfassend die Jahre 1879—1886.) 8°, IX und 184 S. Berlin, Springer. ℳ 5.

Bergmann, H., Chemisch-technisches Receptbuch für die gesamte Metallindustrie. 288 S. Wien, Hartleben, ℳ 4.

Bersch, J., die Essig-Fabrikation. 3. Aufl. 8°, XX, 232 S. Wien, Hartleben ℳ 3.

Birnbaum, K., kurzes Lehrbuch der landwirtschaftlichen Gewerbe. Zugleich als 8. Aufl. von *J. F. Otto's* Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirtschaftlichen Gewerbe. 1. Bd. 1. Lfg. 8°, XII, 256 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 5.

Blarez, C. et G. Deniges, sur une réaction permettant de différencier les matières colorantes derivées de la houille des matières colorantes d'origine végétale. 5 p. Bordeaux, impr. Gounouilhou.

Cameron, James, Oils, Resins and Varnishes. 372 p. London, Churchill. sh. 7,6.

Candlot, E., Etude pratique sur le ciments de Portland: fabrication, propriété, emploi. 126 p. avec tableaux. Paris, Baudry et Co.

Cassian, F., die Dampfbrauerei. 356 S. mit Ill. Wien, Hartleben. ℳ 5.

Cauvet, D., Procédés pratiques pour l'essai des farines: Caractères, altérations, falsifications; Moyens de découvrir les fraudes. 97 p. avec 74 fig. Paris, Baillière et fils.

Cazeneuve, P., la Coloration des vins par les couleurs de la houille; Méthodes analytiques et marche systématique pour reconnaitre la nature de la coloration. 324 p. Paris, Baillière et fils. fr. 3,50.

Chautrenne, A., de Nivelles et *P. Farinaux*, Notice sur la cuisson et la liquéfaction des grains et autres substances par les appareils brevetés. 8 p. et 2 pl. Lille, impr. Danel.

Constructeur, le, d'usines à gaz. 23 année. Planches Nr. 21, 22, 23 et 24 et table. Paris, impr. Semichon.

Coglievina, D., das Leuchtgas als Wärmequelle im Haushalte. 3. Aufl. Mit 50 Abbildungen. Wien, Selbstverlag des Verf. *M* 2,50.

Corfield, W. H., the Treatment and Utilisation of Sewage. 3 édit. 8°, 530 p. London, Macmillan. sh. 16.

Crew, B. J., a Practical Treatise on Petroleum: comprising its origin, geology, geographical distribution, history, chemistry, mining, technology, uses, and transportation. 508 p. London, Low. sh. 28.

David, Stephen, la Destillation agricole du Topinambour; études sur la culture de cette plante et ses applications agricoles et industrielles comme culture améliorante des sols médiocres. 2 édit. 23 p. Paris, Masson. fr. 2.

Davis, Chs., the Manufacture of Paper: being a description of the varions processes for the fabrication, colouring and finishing of every kind of paper, including the different raw materials and the methods for determining their values; the tools, machines and practical details connected with an intelligent and profitable prosecution of the art, with special reference to the best american practice. With 180 engravings. 608 p. London, Low & Co. sh. 28.

Deininger, A., die Rectification von Rohspiritus ohne Vor- und Nachlauf indirect und direct aus der Maische. 2. Aufl. 8°. 165 p. Berlin, Steinitz. *M* 6.

Deite, C., Handbuch der Seifenfabrikation. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben. 535 S. mit Illustr. Berlin, Springer. *M* 12.

Delahaye, P., l'Industrie moderne: l'Eclairage dans la ville et dans la maison. Historique et considérations générales; l'Eclairage chez soi: l'Industrie de l'éclairage; Applications diverses. 8°. 300 p. Paris, Masson. fr. 10.

Deny, Ed., Etudes sur la fonderie. Recherches expérimentales sur la résistance et les propriétés diverses de la fonte mécanique, des fontes tenaces, douces et trempées. 115 p. planches et fig. Paris, Bernard & Co.

Droux, L., Chimie industrielle. Etudes sur les corps gras et leurs falsifications. Théorie et pratique de la fabrication des bougies et des savons de toilette. 2 édit. par *V. Laruc*. 2. partie. 576 p. et atlas de 14 pl. Paris, Lacroix. fr. 20.

Dürre, E. F., die Anlage und der Betrieb der Eisenhütten. 27. und 28. Lfg. 4°. Leipzig, Baumgärtner. à *M* 6.

Dumont, G. et *E. Jordan*, Technologie commerciale et industrielle: les Combustibles. In-8o, 222 p. avec gravures. Paris, Larousse et Co. fr. 3.

Engler, C., das Erdöl von Baku. Ein Reisebericht. Geschichte, Gewinnung, Verarbeitung. gr. 8°, 80 S. Stuttgart, Cotta. *M* 2.

Ernst, R., praktische Anleitung zur Bleicherei und Druckerei von Jutestoffen aller Art. 32 S. mit Farbproben. Leipzig, G. Weigel. *M* 5.

Fassbender, F., die mechanische Technologie der Bierbrauerei und Malzfabrikation. 27. Lfg. 4°. Leipzig, Gebhardt. *M* 3.

Fehrmann, A., das Ammoniakwasser und seine Verarbeitung. gr. 8°, VIII, 147 S. mit Holzschn. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 6.

In unserer Zeit ist es für die Leuchtgasindustrie und besonders für die Cokereien eine Frage von grosser Bedeutung, den Stickstoff der Kohlen in einer für die Landwirtschaft und andere Zwecke geeigneten Form zu gewinnen. Nicht nur, dass die allgemeine Wohlfahrt dadurch gefördert wird, auch die Rentabilität der Cokerei hängt zum grossen Teil von der Gewinnung des schwefelsauren Ammoniaks ab. Es ist daher freudig zu begrüssen, dass der Verf. ein Bild der heutigen Ammoniakwasserindustrie giebt. Dasselbe ist durch die Benutzung der Patentlitteratur ein sehr vollständiges

geworden und auch durch die genaue Beschreibung der chemischen Untersuchungsmethoden für den Praktiker sehr brauchbar. Die neueren Apparate sind durch gute Holzschnitte dargestellt. Bei Aufzählung der Eigenschaften des Ammoniaks hätte die ausführliche Beschreibung des Chlor-, Brom- und Jodstickstoffs füglich fortgelassen werden können.

Fremy, E., Chimie végétale: la Ramie. 38 p. Paris, Dunod.

Gerber, N., die praktische Milchprüfung mit Einschluss der Centrifugal-Milchprüfung. 4. Aufl. 8°, 73 S. Bern, Wyss. *M* 1,50.

Geymet, Traité pratique de gravure sur verre par les procédés héliographiques. 172 p. Paris, Gauthier-Villars. fr. 3,75.

Girancourt, A. de, Nouvelle étude sur la verrerie de Rouen et la fabrication du cristal à la façon de Venise au XVI. et XVII. siècles. 125 p. Rouen, impr. Cagniard.

Gusenburger, H., die Untersuchungen der Schmieröle und Fette mit specieller Berücksichtigung der Mineralöle. 37 S. Luxemburg, Schamburger. *M* 1,20.

Hager's Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Wertbestimmung aller Handelswaaren, Natur- und Kunsterzeugnisse etc. 2. Aufl., herausgegeben von *H. Hager* und *E. Holdermann*. 10. bis 13. Lfg. gr. 8°. Leipzig, Günther. à *M* 2.

Handbuch der chemischen Technologie. Herausgegeben von *P. A. Bolley*, fortgesetzt von *K. Birnbaum*. 41. Heft. gr. 8°. Braunschweig, Vieweg & Sohn. Inhalt: 6. Band. 5. Gruppe. 1. Abtlg. Die Fabrication des Papiers. Von *E. Hoyer*. 1. Lfg. 7. Band. Die Metalle. 8. (Schluss-) Lfg. Specieller Teil der Metallgewinnung Von *C. Stölzel*, unter Mitwirkung von *M. Kiliani*. *M* 11.

Hartmann, F., das Verzinnen, Verzinken, Vernickeln, Verstählen und das Ueberziehen von Metallen mit anderen Melallen überhaupt. 2. Aufl. 240 S. Wien, Hartleben. *M* 3.

Hauer, J. von, die Hüttenwesens-Maschinen. Fortschritte in der Construction und Anwendung derselben seit dem J. 1876. Supplement. 206 S. mit 19 lith. Tafeln. Leipzig, Felix. *M* 12.

Heinzerling, Ch., Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik der Preisverhältnisse. 1. u. 2. Lfg. 8°. Kassel, Fischer. à *M* 2.

Höhnel, F. v., die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. gr. 8°, VIII, 163 S. Wien, Hartleben. *M* 4,50.

Verf. sieht die technische Mikroskopie weniger als eine breit und behaglich beschreibende Wissenschaft, sondern vielmehr als eine sich enge an die analytische Chemie anschliessende und diese nach einer gewissen Richtung hin ergänzende Disciplin an. Seine Monographie ist als der erste Versuch zu einer zusammenfassenden Mikroskopie sämtlicher technisch irgendwie wichtiger Faserstoffe zu betrachten. Ist das Buch an und für sich schon samt dem bei weitem grössten Teile der Holzschnitte eine vorwiegend selbständige, auf eigenen Untersuchungen beruhende Arbeit, so gilt dies namentlich von den Abschnitten über die Tierhaare und Wollen und ganz besonders von der Mikroskopie der Seidenarten. — Für Alle, welche sich irgendwie eingebender mit der Mikroskopie der Gespinnstfasern zu beschäftigen haben, sei das Werk bestens empfohlen. *β.*

Jago, W., the Chemistry of Wheat flour and bread, and Technology of bread making. 464 p. Brighton, Jago. sh. 12,6.

Japing, E., Blech und Blechwaaren. 8°, XX, 420 S. Wien, Hartleben. *M* 5,40.

Johnston's Chemie des täglichen Lebens. Neu bearbeitet von *F. Dornblüth*. 2. Aufl. 1—3 Lfg. Stuttgart, Krabbe. à *M* 0,40.

Joulie, *H.*, les Phosphates et leur emploi agricole, 1° dans l'alimentation du bétail, 2° pour la fertilisation des terres. 48 p. Paris.

Julius, *P.*, die künstlichen, organischen Farbstoffe. Unter Zugrundelegung von 6 Vorlesungen, gehalten von *E. Nölting*, bearbeitet. gr. 8°, VII, 235 S. Berlin, Gärtner. *M.* 6.

Dies kleine Werk ist eine äusserst praktische Zusammenstellung der bis auf die neueste Zeit über die Teerfarbstoffe bekannt gewordenen Thatsachen. Der Inhalt ist, vom Steinkohlenteer beginnend, in systematischer Weise aufgebaut. Dabei ist nicht nur das rein Technische in Darstellung und Beschaffenheit der Farbkörper berücksichtigt, sondern auch ein besonderer Nachdruck auf die chemische Constitution derselben gelegt. Hierdurch wird ein vortrefflicher Antrieb zum Weiterarbeiten gegeben. Höchst willkommen ist eine tabellarische Uebersicht über das weite, fast zahllose Combinationen aufweisende Gebiet der Azofarbstoffe zu heissen. Dieselbe enthält den Handelsnamen, die wissenschaftliche Bezeichnung, die Formel, eine kurze Notiz über die Bildungsweise, die Zeit der Entdeckung, den Namen des Entdeckers und das chemische Verhalten der Farbstoffe. Ein ziemlich ausführliches Capitel ist auch den Pyridin- und Chinolinderivaten gewidmet; diese vielfach als Medicamente benutzten künstlichen Alkaloide stehen ja in naher Beziehung zu den Teerfarbstoffen und werden in den Farbstoff-Fabriken dargestellt. Die mit Fleiss und anerkennenswerter Urteilskraft ausgeführte Arbeit des Herrn Verf. wird sich ohne Zweifel viele Freunde erwerben.

Kerpely's, *A. v.*, Bericht über die Fortschritte der Eisenhütten-Technik i. d. J. 1884 u. 1885. Herausgegeben von *B. Kosmann*. Neue Folge. 1. u. 2. Jahrgang. gr. 8°, XV, 407 S. mit 15 lith. Taf. Leipzig, Felix. *M* 30.

König, *J.*, die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen, nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer. 8°, XV, 624 S. mit Illustr. u. 10 lith. Tafeln. Berlin, Springer. *M* 20.

Kompendium für Rübenzucker-Fabrikanten. 1. Bdchen. 8°. Magdeburg, Neumann. *M* 1.

Inhalt: Die Scheidung und Saturation (Technische Mitteilungen aus dem Gebiete der Zuckerfabrikation von *O. Grimmer*). (28.)

Die Melasse und ihre Verwendung. *Julius Neumann*. Magdeburg, 1887.

Diese das 2. Bändchen des „Kompendiums für Rübenzucker-Fabrikanten" bildende Brochüre eines Praktikers bespricht in eingehender Weise die Chemie der Verbindungen des Rohrzuckers mit den alkalischen Erden und die auf diesen interessanten chemischen Erscheinungen beruhenden Methoden der Melasse-Entzuckerung. *β.*

Langbein, *G.*, vollständiges Handbuch der galvanischen Metall-Niederschläge (Galvanostegie und Galvanoplastik). 8°, XIV, 294 S. Leipzig, Klinkhardt. *M* 5.

László, *E. D.*, chemische und mechanische Analyse ungarländischer Thone mit Rücksicht auf ihre industrielle Verwendbarkeit. Ungarisch und deutsch. 8°, VI, 84 S. Budapest, Kilian. *M* 1,50.

Ledebur, *A.*, die Metalle, ihre Gewinnung und ihre Verarbeitung. 1. bis 5. Lfg. 8°. Stuttgart, Weisert. à *M* 0,50.

Leplay, *H.*, Suppression de la mélasse par l'osmose perfectionnée dans la fabrication et raffinage des sucres de betteraves. 160 p. avec fig. Paris, Michelet.

Leyser, *E.*, die Bierbrauerei mit besonderer Berücksichtigung der Dickmaischbrauerei. 8. Aufl. von *Heiss*, Bierbrauerei. gr. 8°. Stuttgart, Waag.

Linkenbach, *C.*, die Aufbereitung der Erze. Handbuch für ausübende und

angehende Bergingenieure. Mit 24 lithogr. Tafeln. XII, 152 S. Berlin, Springer. ℳ 24.

Löwig, C., Arsenikvergiftung und Mumification. Gerichtlich-chemische Untersuchung. 65 S. Breslau, Trewendt. ℳ 1.

Mayer, A., Lehrbuch der Agriculturchemie. 3. Aufl. 4. und 5. Abtlg. Heidelberg, Winter. à ℳ 4.

Merceron-Vicat, Chaux hydrauliques et cements. 79 p. Grenoble, impr. Breynat et Co.

Michel, C., Lehrbuch der Bierbrauerei nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft und Praxis. 4. Bd.: Theorie und Praxis der Gärführung und der Kellerwirtschaft. 219 S. München, Leipzig, Gracklauer. ℳ 7,50.

Mierzinski, S., die Gerb- und Farbstoff-Extracte. 8°, 222 S. Wien, Hartleben. ℳ 3,25.

Der durch seine „Mineral-, Erd- und Lack-Farben" bekannte Verfasser schildert hier eine im Laufe des letzten Decenniums entwickelte nicht unbedeutende Industrie, welche den Gerbereien und Färbereien an Stelle eines im Gehalte schwankenden und im Gebrauche unbequemen Rohmateriales gleichmässig zusammengesetzte und leicht anzuwendende Extracte liefern will. Namentlich eingehend finden sich die verschiedenen Gerbmaterialien, die zahlreichen Bestimmungsmethoden der Gerbsäure und die Herstellung der Farbstoff-Extracte beschrieben. Von besonderem Werte ist auch der Abschnitt über die Herstellung des Tannins. *β.*

Moisson, A., Pyrodynamique: Théorie des explosions dans les canons et les torpilles. 319 p. avec fig. Paris, Baudouin et Co.

Müller, A., die qualitative und quantitative Bestimmung des Holzschliffs in Papier. 8°, 67 S. Berlin, Springer. ℳ 3.

Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie von *F. Stohmann* und *B. Kerl*. 4. Aufl. 1 Bd. 1 bis 24. Lfg. gr. 8°. Braunschweig, Vieweg & Sohn. à ℳ 1,20.

Die neue, vierte Auflage dieses berühmten Handbuchs erscheint im Verlage von Vieweg in Braunschweig. Zur Fertigstellung derselben haben die bisherigen Herausgeber, die Herren *Stohmann* u. *Br. Kerl* sich mit einer Anzahl anderer Autoren vereinigt. In Anbetracht der grossen Ausdehnung und Vielseitigkeit der technischen Chemie von heutzutage ist dies gewiss berechtigt und wird auch dazu beitragen, das Erscheinen des grossen Werkes möglichst zu beschleunigen. Die bis jetzt erschienenen Lieferungen enthalten: Aether von *Stohmann*; Aetherische Oele von Dems.; Alkaloide von *R. Biedermann*; Alkohol von *Stohmann*; Aluminium von *R. Biedermann*; Ammoniak von *E. von Meyer*; Anilin- und sonstige Teerfarbstoffe von Dems.; Antimon von *Kerl*; Arsen von Dems.; Asphalt von *Stohmann*; Barium von Dems.; Beryllium von *Kerl*; Bier von *Stohmann*; Blei von *Kerl*.

Parkinson R., a Treatise on Paper, with au outline of its manufacture. Preston, London, Lockwood. sh. 2,69.

Percy, J., Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. 2. Ergänzungsband. Bearbeitet von *H. Wedding*. 1. Lfg. gr. 8°. XIX, 292 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 12.

Pfeiffer, E., die Analyse der Milch. 8°, VIII, 84 S. mit Illustr. Wiesbaden, Bergmann. ℳ 2,40.

Pfeiffer, E., Handbuch der Kali-Industrie. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. 1887. 8°. 512 S. ℳ 16.

Wenn Jemand über Kali-Indusrie schreiben will, dann bildet natürlich Stassfurt, seine Gruben, seine Production und die Verarbeitung der sogenannten Abraumsalze den Hauptgegenstand der ganzen Arbeit. Der Verfasser, welcher selbst mehrere Jahre als Fabrikdirector in der Kali-Industrie

im In- und Auslande thätig war, hat mit dem vorliegenden Werke die neben *Lunge's* Soda-Industrie mit Bezug auf die Kali-Industrie bestehende Lücke voll und ganz ausgefüllt. Mit Gründlichkeit ist die Geschichte und die mineralogische Beschaffenheit des Stassfurter Salzlagers, bezw. des Magdeburg-Harzer Beckens behandelt; daran schliesst sich die Mineralogie der einzelnen Salzvorkommnisse. Dann folgt die mutmassliche Entstehungsgeschichte des Stassfurter Lagers und der Meersalze, hierauf kurz die Naturgeschichte des Kalisalzvorkommens von Ostgalizien und Ostindien. Nach einer kurzen Schilderung der bergmännischen Gewinnung sowie der Debitverhältnisse der Stassfurter Bergproducte gelangen wir an die eigentliche Kali-Industrie Stassfurts. Wer, wie Referent, die letztere aus eigenster und wiederholter Anschauung kennt, begegnet nun allem wol Bekannten Stassfurts und Umgegend wieder und freut sich, ein handliches Buch zu haben, in dem alle Fabriken und Fabrikationsmethoden zusammen enthalten sind. Bis auf die letzten Neuerungen erstreckt sich das Werk, wir wollen nur die Aschersleb ener Fabrikation von Kaliumsulfat mittelst künstlicher Kälte erwähnen, welche erst seit kurzem in vollem Betrieb ist. Es ist dies unseres Wissens die einzige Stelle, wo sich bisher dies Verfahren bewährt hat. An die eigentliche Stassfurter Kali-Industrie schliesst sich sodann die Potasche-Industrie. Auch hier findet sich eine zuverlässige Zusammenstellung des hierher gehörigen. Dann folgt die Gewinnung von Borsäure aus Stassfurtit (Boracit) und darauf eine eingehende Schilderung der Kalidüngemittel, ihre Zubereitung und Anwendung, wobei gleichzeitig ein kurzer Abriss der die Ernährungs- und Wachstumsbedingungen der Pflanzen behandelnden Pflanzenphysiologie gegeben wird. Dass das Werk mit zahlreichen Abbildungen in bester Ausführung ausgestattet ist, ist für ein technologisches Buch aus Vieweg's Verlag selbstverständlich. S.

***Philips**, J. A.*, Elements of Metallurgy: a practical treatise on the art of extracting metals from their ores. New. edit. 860 p. London, Griffin. sh. 36.

***Pick**, S*, die künstlichen Düngemittel. 2. Aufl. 8°, XXII, 280 S. Wien, Hartleben. *M* 3,25.

Das Buch giebt nach einer die *Liebig'*sche Mineraltheorie etc. behandelnden Einleitung eine Uebersicht der wichtigeren künstl. Dünger, welche sich auf Fabrikation, Untersuchung und Anwendung jeweils erstreckt. Techniker wie Landwirt werden das Buch mit gleichem Interesse lesen. *β.*

Protokoll der Verhandlungen des Vereins deutscher Cement-Fabrikanten und der Section für Cement des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement, am 26. u. 27. Febr. 1886. 8°, 106 S. Berlin, Kühl. *M* 5.

***Ramdohr**, L.*, Feuerungskunde oder Theorie u. Praxis des Verbrennungs-Processes u. der Feuerungs-Anlagen. VII, 120 S. Halle, Knapp. *M* 2.

***Rathke's** A.*, Bibliothek für Zucker-Interessenten. 1. u. 5. Bd. gr. 8°. Magdeburg, Rathke. *M* 7.

Inhalt: 1. Verzeichnis der Rübenzuckerfabriken, Raffinerien und Candisfabriken im deutschen Reiche sowie Oesterreich-Ungarn, Dänemark, Schweden, England, Italien und Spanien. 3. Jahrg. Campagne. 1886—1887. 154 S. *M* 4, mit Karte *M* 8. — 5 Tabellen enth. den Nichtzuckergehalt, den Nicht-Zucker-Quotienten u. den Reinheits-Quotienten von Rübensäften von 15° bis 20° Brix. Aufgestellt u. bearb. von *M. Schwarzer*. 57 S. *M* 3.

***Redwood**, R.*, Petroleum: its Production and use. 12°, New-York. sh. 2,6.

***Regodt**, H.*, Notions de chimie applicables aux usages de la vie. 28 édit. 254 p. avec 46 fig. Paris, Delalain frères. Fr. 1,75.

***Rey**, J. A.*, Ferments et Fermentations; Travailleurs et malfaiteurs microscopiques. 311 p. avec fig. et 4 gravures. Paris, Hetzel & Co. fr. 4.

Richards, *Edgar*, Principles and methods of soil-analysis. 8°, 66 p. Washington, Government printing office.

Richards, *J. W.*, Aluminium: its history, occurence, properties, metallurgy and applications, including its alloys. 8°, 346 p. London, Low. sh. 12,6.

Rüdinger, *H.*, die Bierbrauerei u. die Malzextract-Fabrikation. 2. Aufl. 8°, XXIV, 460 S. mit Illustr. Wien, Hartleben. *M* 6.

Sachse, *R.*, *E. H. Angaryd* u. *E. Hartzauger*, die Fortschritte der losen Wollen- u. Wollengarn-Färberei (unecht und walkecht) seit 1881. gr. 8°, 99 S. mit 5 Tafeln Farbenproben. Leipzig, G. Weigel. *M* 7,50.

Sadtler, *Sam. P.*, die Gewinnung des Teers u. des Ammoniakwassers. Vortrag. Aus dem Englischen mit einem Nachtrage von *G. Bornemann*. Leipzig, Quandt & Händel. *M* 2.

Sansone, *A.*, the Printing of Cotton Fabrics, comprising Calico Bleaching, Printing, and Dyeing. 8°, 38⁰ p. Manchester (London, Simpkin.) *M* 15.

Schaedler, *C.*, die Technologie der Fette und Oele der Fossilien (Mineralöle) sowie der Harzöle und Schmieröle. 6. u. 7. (Schluss-) Lieferg. S. 769 bis 1052. Leipzig, Baumgärtner, 1887.[1])

Hiermit ist ein Buch zum Abschluss gekommen, das als ein Standardwerk für die betreffenden Industrien bezeichnet werden muss. Die mit der früher gerühmten Gewissenhaftigkeit und Anschaulichkeit geschriebenen Lieferungen enthalten die Teerverarbeitung, die Oelgasbereitung, die Technologie der Harze und Schmiermittel und die Prüfungsmethoden für Mineralöle. Wir können nur wiederholen, dass dem Verf. nichts von Bedeutung auf diesem Gebiete der Technologie entgangen ist. Das Buch ist mit zahlreichen sehr gut ausgeführten Holzschnitten ausgestattet.

Schroeder, *G. v.*, u. *J. v. Schroeder*, Wandtafeln für den Unterricht in der allgemeinen Chemie u. chemischen Technologie. 3. Lfg. Fol. (5 Taf. à 3 Blatt). Kassel, Fischer. *M* 6.

Seltner, *E.*, die Indigoküpen, deren Anstellung, Gebrauch u. praktische Behandlung. 8°, 15 S. Leipzig, G. Weigel. *M* 1,50.

Stahl, *W.*, über Raffination, Analyse u. Eigenschaften des Kupfers. 8°, 72 S. Clausthal, Uppenborn. *M* 2,80.

Stammer, *K.*, Jahresbericht über die Untersuchungen u. Fortschritte auf dem Gesamtgebiet der Zuckerfabrikation. 25. Jahrgang. 1885. 8°, XI 584 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 17.

Stölzel, *C.*, die Metallurgie. Gewinnung der Metalle. gr. 8°, XXII, 1628 u. LXXXVI S. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 42.

Stutzer, *A.*, der Chilisalpeter, seine Bedeutung und Anwendung als Düngemittel. Bearbeitet u. herausgegeben von *P. Wagner*. 8°. VII, 113 S. Berlin, Parey. *M* 1,20.

Tarnawsky, *A.*, Kalk, Gyps, Cementkalk und Portland-Cement in Oesterreich-Ungarn. 8°, VII, 207 S. Wien, Teufen. *M* 6.

Techno-Chemical Receipt Book; covering the latest, most important and most useful Discoveries in Chemical Technology. Edited, chiefly from the German of Drs. Winkler, Elsner, Heintze, Mierzinski, Jacobsen, Koller and Heinzerling, with Additions, by *William T. Brannt* and *Will. H. Wahl*. 527 p. London, Low. sh. 10,6.

Trinkwasser, das, der Stadt Kiel auf Grundlage von Analysen aller Brunnenwasser Kiels, ausgeführt im Herbst 1883. 4°, 34 S. Kiel, Lipsius & Fischer. *M* 2.

Troilus, *M.*, Notes on the chemistry of Iron. 2 edit. 8°, New-York. sh. 10,6

Uhlenhuth, *E.*, vollständige Anleitung zum Formen u. Giessen. 2. Aufl. 8° XXIII, 160 S. Wien, Hartleben. *M* 2.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, S. 544; 8, S. 488.

Vermorel, V., le Sulfure de carbone, ses propriétés, sa fabrication, ses falsifications, moyens pratiques de vérifier sa pureté. 8°, 23 p. Tours, impr. Rouillé-Ladevèze. fr. 2.

Wagner, P., die Thomasschlacke, ihre Bedeutung u. Anwendung als Düngemittel. gr. 8°. V, 50 S. m. 3 Taf. Darmstadt, Winter'sche Buchdr. ℳ 1,50.

Wanklyn, A., the Gas Engineer's Chemical Manual. 8°, 86 p. London. Scientific Publishing Co. sh. 5.

Warington, R., the Chemistry of the Farm. 4. edit. revised and enlarged. 8°. 146 p. London, Bradbury. sh. 2,6.

Weber, K., die Malz-Fabrikation. 8°. XXIV, 317 S. Wien, Hartleben. ℳ 4,50.

Williams, C. W., Fuel: its Combustion and Economy. 3 edit. 354 p. London, Lockwood. sh. 4.

Winkler, Cl., Manuel pratique de l'analyse industrielle des gaz. Traduit de l'allemand par *C. Blas*. 150 p. avec 55 fig. Paris, Savy. fr. 10.

IV. Mineralogie, Geologie, Botanik.

Blum, J. R., Taschenbuch der Edelsteinkunde für Mineralogen, Techniker und Juweliere. 3. Aufl. 1. Abtlg. 8°, 176 S. Leipzig, C. Wilfferodt. ℳ 4,50.

Browne, A. J. Jukes, the Students handbook of historical Geology. 12°, 600 p. New-York u. London. sh. 6.

Cambessédès, F., Cours théorique et pratique d'exploitations des mines. 1. fasc. Etude des gisements. 103 p. Paris, Bernard et Co. fr. 6.

Credner, H., Elemente der Geologie. 6. Aufl. gr. 8°, XX, 805 S. Leipzig, Engelmann. ℳ 15.

Chabraud, E., le Bassin houiller des Alpes et les Gites anthracifères du Briançonnais. 8°, 26 p. Paris.

Dana, J. H., Manual of Mineralogy and Petrography. 4 edit. 8°, 510 p. London, Trübner. sh. 8,6.

Davies, D. C., a Treatise on Metalliferous Minerals and Mining. 3 edit. 8°, 438 p. London, Lockwood. sh. 12,6.

Dumont, G. et *E. Jordan*, les pierres précieuses. 8°, 80 p. avec grav. Paris, Larousse et Co. fr. 1.

Festenberg-Packisch, H. v., Entwickelung, Lage und Zukunft des niederschlesischen Steinkohlenbergbaues, technisch, statistisch und volkswirtschaftlich beleuchtet. 4°, 88 S. u. 2 Karten. Breslau, Woywod. ℳ 3

Flötzkarte des westfälischen Steinkohlenbeckens. Grundrisse 1 : 10000. Section: Ruhrort, Duisburg, Sterkrade, Oberhausen, Horst, Essen, Gelsenkirchen, Wattenscheid, Holten, Mühlheim, Mintard, Frohnhausen, Werden, Altendorf, Langenberg, Herbede, Bochum, Langendreer, Dortmund. gr. Fol. Leipzig, Giesecke & Devrient. à ℳ 5.

Foye, J. C., Handbook of Mineralogy: determination, description and classification of Minerals found in the United States. 16°. New-York. sh. 2,6.

Geikie, A., Geologie. Deutsche Ausgabe, besorgt von *O. Schmidt*. 3. Aufl. 8°, VI, 144 S. Strassburg, Trübner. ℳ 0,80.

Gesell, A., geologische Verhältnisse des Steinsalzbergbaugebiets von Soóvar mit Rücksicht auf die Wiedereröffnung der ertränkten Steinsalzgrube. 8°, 8 S. Wien, Hölder. ℳ 0,80.

Groth, P., Grundriss der Edelsteinkunde. Ein allgemein verständlicher Leitfaden zur Bestimmung und Unterscheidung roher und geschliffener Edelsteine. Mit 1 Farbentafel und 43 Holzschnitten. gr. 8°, VI, 165 S. Leipzig, Engelmann. ℳ 5.

Gümbel, K. W., v., Geologie von Bayern. 1. Tl. Grundzüge der Geologie. 4. Lfg. 8°. Kassel, Fischer. ℳ 5.

***Henninger**, C. A.*, Leitfaden für den Unterricht in der Mineralogie, zugleich als Einführung in die Chemie. 8°, 82 S. mit 1 Taf. Berlin, Winkelmann & Söhne. *M* 1,20.

***Hibsch**, J. E.*, Geologie für Land- und Forstwirte. 8°, VIII, 343 S. Wien, Frick. *M* 9.

***Nordmann**, Max*, Hilfsbuch für den chemisch-mineralogischen Unterricht an höheren Lehranstalten. Halberstadt. 97 u. XIX S. 8°.

***Posewitz**, Th.*, die Zinninseln im indischen Oceane. II. Das Zinnvorkommen und die Zinngewinnung in Bangka. 8°, 49 S. u. 1 Tafel. Budapest, Kilian. *M* 1,50.

***Riemann**, C.*, Taschenbuch für Mineralogen. 12°, V, 338 S. Berlin, Springer. *M* 7.

***Shaler**, N. S.*, Outlines of Geology, Illustrated, 12°. Boston sh. 6.

***Toula**, F.*, mineralogische und petrographische Tabellen. 8°, IV, 161 S. Leipzig, Freytag. *M* 4.

***Wahnschaffe**, F.*, Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung. 8°, VIII, 158 S. mit Illustr. Berlin, Parey. *M* 4.

***Weissbach**, A.*, Tabellen zur Bestimmung der Mineralien mittelst äusserer Kennzeichen. 3. Aufl. 8°, VI, 106 S. Leipzig, Felix. *M* 2,50.

***Woodward**, H. B.*, the Geology of England and Wales. 2 edit. With geological map and Ill. 8°, 688 p. London, Philip. sh. 18.

***Wyrouboff**, G.*, Sur deux cas embrassants d'isomorphisme. 8°, 14 p. et pl. Paris.

***Zängerle**, Max*, Grundriss der Botanik für den Unterricht an mittleren und höheren Lehranstalten. München, G. Taubold. 1887. 8°. 240 S.

Der Herr Verf., der durch mehrere für höhere und mittlere Schulen bestimmte Lehrbücher über Chemie und beschreibende Naturwissenschaften sich als ausgezeichneter Pädagoge auf diesem Gebiete gezeigt hat, behandelt in dem vorliegenden Buche die Botanik in einer Weise, die man als durchaus dem vorgesetzten Zweck entsprechend bezeichnen muss. Der Schüler wird durch eine systematische und klare Darstellung sowol auf dem Gebiete der allgemeinen, als auch auf dem der speciellen Botanik orientirt. In Bezug auf die Pflanzenphysiologie, wo ein Zuviel leicht Verwirrung erzeugen kann, scheint uns das für den Schüler geeignete Maass von Ausführlichkeit innegehalten zu sein. Sicher wird dies Capitel aber zu weiterem Studium anregen. Zwei tabellarische Uebersichten über das *Linné*'sche und das natürliche Pflanzensystem in der Art, wie sie in dem *Leunis*'schen Standardwerke enthalten sind, geben eine gute Anleitung zum Bestimmen der Pflanzen.

***Zängerle**, Max*, Grundzüge der Chemie und Naturgeschichte für den Unterricht an Mittelschulen. 1. Tl.: Botanik. München, G. Taubold. 1887. 8°. 194 p.

Dies ist ein Auszug des eben besprochenen Werkes und teilt die Vorzüge desselben.

***Zincken**, C.*, das Naturgas Amerikas, nach *A. Williams*, *C. Zincken*, *C. A. Ashburner* etc. 4°, 12 S. Leipzig, Montanist. Verlag. *M* 1,25.

***Zwick**, H.*, Leitfaden für den Unterricht in der Mineralogie. 2. Aufl. 8°, 96 S. Berlin, Nicolai. *M* 0,60.

V. Verschiedenes.

Annuaire pour l'an 1887, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars. 18°. 890 S.

Das reichhaltige Material dieses Jahrbuches ist in diesem Jahre nach verschiedenen Richtungen hin vermehrt und verbessert worden. Hervorzuheben sind Notizen über die astronomische Photographie mit interessanten

Clichés. Der Bericht über diese wichtigen im Pariser Observatorium ausgeführten Beobachtungen kommt aus der Feder des Directors des Instituts, des Contreadmirals *Mouchez*.

Annuaire de l'observatoire de Montrouris pour l'an 1887. Paris, Gauthier-Villars, 18°.

Auch dieses Jahrbuch weist einige Neuerungen und Verbesserungen auf, namentlich eine Tabelle über die Tension des Wasserdampfs von — 30° bis + 60°. Ferner sei rühmlichst erwähnt eine Studie des Herrn *Levy* über die chemische Analyse der Luft und der meteorischen Wässer, und die neueste sehr bemerkenswerte Abhandlung des Herrn *Miquel* über die atmosphärischen Staub bildenden Mikroorganismen.

Biedermann, R., Repertorium der technischen Journal-Litteratur. Jahrg. 1885. Lex. 8. 412 Sp. Berlin, Carl Heymanns Verlag. ℳ 15.

Ein reichhaltiges, hunderte von Zeitschriften berücksichtigendes Werk, das in systematischer Anordnung die technische Litteratur nachweist.

Dammer, O., illustrirtes Lexikon der Verfälschungen u. Verunreinigungen der Nahrungs- und Genussmittel. 3. Aufl. 5. Lfg. 8°. Leipzig, Weber. ℳ 5.

Dictionaire technologique français-allemand. anglais. Publié par *E. Röhrig*. 3 Edit. 8°. VIII u. 783 p. Wiesbaden, Bergmann. ℳ 12.

Eger, G., Technological Dictionary in the English and German Languages. 2 Part: German-English. Technically revised and enlarged by *O. Brandes*. Ausgabe f. Amerika. 8°, 970 p. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 15.

Ergebnisse der meteorologischen Beobachtungen im Jahre 1885. Herausgegeben von dem königl. preuss. Meteorolog. Institut durch *W. v. Bezold*. 4°. LXIX u. 246 S. Berlin, Asher & Co. ℳ 20.

Fletcher, J. J., a Pocket Dictionary of Technical Terms, English-French, French-English. London, Lockwood. sh. 1,6.

Karmarsch u. *Heeren*'s technisches Wörterbuch. 3. Aufl. bearbeitet von *Kick* u. *Gintl*. 82.—85. Lfg. gr. 8°. Prag, Haase. à ℳ 2.

Koch, R., Bericht über die Untersuchungen des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom 7. Juni 1885 bis 1. April 1886. 8°. 14 S. Berlin, Springer. ℳ 0,50.

Milani, G., Meteorologica popolare. 8°. Firenze, Succ. Le Monnier. L. 5.

Mohn, H., Grundzüge der Meteorologie. Die Lehre vom Wind und Wetter. 4. Aufl. Mit 23 Karten und 36 Holzschnitten. 8°, X, 364 S. Berlin, Dietrich Reimer. ℳ 6.

Ponce de Leon, N., Technological Dictionary, English-Spanish and Spanish-English. In 2 volumes. Vol. I English-Spanish. 873 p. London, Whittaeller. £ 1,16.

Shenstone, W. A., the Methods of Glass Blowing. For the use of physical and chemical students. 12°, 86 p. London, Rivingtons. sh. 1,6.

Statistisches Jahrbuch für das Deutsche Reich. Herausgegeben vom Kaiserl. Statistischen Amt. 8. Jahrgang. 1887. Berlin, Puttkammer & Mühlbrecht, 1887. 8°, 207 S. mit 4 chromolith. Karten. ℳ 2,40.

Dieser Jahrgang schliesst sich seinen Vorgängern in der Form durchaus an. Von den Neuheiten, die derselbe bringt, sei eine auf die Sterblichkeit der Reichsbevölkerung in den Jahren 1871—1881 gegründete Sterbetafel hervorgehoben. Die vier Karten betreffen die Grössenklassen der landwirtschaftlichen Betriebe im Deutschen Reich.

Wörterbuch, deutsch-englisches und englisch-deutsches, technischer Ausdrücke. 12°, 52 S. Kiel, Lipsius & Tischer. ℳ 1,20.

Wörterbuch, technologisches, deutsch-englisch-französisch. Herausgegeben von *E. Röhrig*. 4. Aufl. 1. Tl. Deutsch-englisch-französisch. 2. Hälfte. gr. 8°. Wiesbaden, Bergmann. ℳ 5.

NAMENREGISTER.

A.

Aaron, Nickel und Kobalt 96.
Abel, Zerstörung der Geschützrohre durch Pulvergase 198.
Abel, siehe *Redwood* und *Abel*.
Acme Liquid Fuel Company, Wassergas 253.
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Naphtylamine 471.
— Tetrazoditolyl und α- und β-Naphtylamin 483.
— gemischte Azofarbstoffe 484.
— Tolyl-β-naphtylamin und Azobenzoldisulfosäure 488.
Addie, *J.* u. *J.*, schweflige Säure 106.
Alberts, *G.*, Analyse der Schiessbaumwolle 212.
Allary, *E.*, rückständige Säuren der Schiesswollbereitung 205.
Allen, *A. H.*, Milch von Meerschweinchen 387.
Allick. Vollmundigkeit des Bieres 331.
Alt, *H.*, siehe *Lellmann* und *Alt*.
Altar, *S.*, Pyridinbasen 451.
Althcimer, Maueranstrich-Farben 464.
Amagat, Ebullioskop 411.
Andersen, *C. P.*, Seife 359.
— Waschmittel 503.
Andreae, Gaserzeugungsapparat 251.
Anschütz, *R.*, Destillation 551.
d'Arcet, Platinproben 100.
Archer, Gasapparat 252.
Arnold, Biertreber 332.
Arns, Luftdruckhammer 40.
Aron, *H.*, galvanisches Element 541.
Atsberg, *M.*, Geschichte des Eisens 5.
Aubery, siehe *Clute*, *Rose* und *Aubery*.
Aubry, saures Bier 331.
Auer von Welsbach, *C.*, Leuchtkörper 239.
Auger, *V.*, Oenanthylblau 481.
Autenrieth, Muffelofen, 185.

B.

Babo, Rebencultur 310.
Backelandt, Kupfer- und Cadmium-Trennung 72.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Auramine, Benzophenon-Farbstoffe 479.
— Thiobenzophenon 480.
— Galloflavin 481.
— Ester des Glycerins 504.
Baeyer, *A.*, Isopropylpyrrol 449.
Bair, Oefen für industrielle Zwecke 259.
Baker, *H. M.*, Resorcinblau 482.
Balcke, *M.*, Pressnusskohle 242.
Ball, Papierstoffkocher 514.
Ball, *P. J.*, Verdampfen 531.
Balling, Antimonerze 99.
Bang, *A. F.* und *Ruffin*, *M. C. A.*, Entfuseln des Rohspiritus 343.
Bannow, *A.*, Buttersäure 446.
Bartlett, siehe *Lewis* und *Bartlett*.
Barisch, Schwefelsäure-Concentration 112.
Baudet, *A.*, Oelsäure 446.
Baudot, Frau, Reinigung von Fettsäuren 357.
Bauer, *M.*, Wassergas 255.
Bauer, *Haedicke & Tollens*, Galactose 298.
Bauer, *A.* & *Hazura*, *K.*, Hanfölsäure 358.
Baumert, Traubenbranntwein 410.
Bauschinger, Festigkeit von Schweiss- und Flusseisen 14.
Bayer, *K. J.*, basisches Thonerdesulfat, freie Schwefelsäure in Aluminiumsulfat 155.

Bayer, F. & Co, dialkoxylirte Dichinolyle 454.
Bayley, T., Eisenoxyd 463.
Beatson, Weissblech-Abfälle 94.
Becker, siehe *Englert* und *Becker*.
Beckmann, E., Knallquecksilber und Hydroxylamin 210.
Beckurts und *Holst*, Trennung von Strychnin und Brucin 458.
Behrens, E. A., Bleichen und Raffiniren von Harzen 360.
Bein, Zink-Trennung 85.
— Analyse von Asphalt 197.
Belani, Holzkohlenhochofen 22.
Bell, J., Pferde- u. Rindfleisch 401.
Bělohoubek, Mineralwasser 370.
von Benardos und *Olszewsky*, Metallbearbeitung 77.
Bender, C. F., Aconitin 460.
Bender und *Schultz, G.*, Diamidostilben 486.
Benecke, F., Lactina 393.
Benecke, F. und *Schultze, E.*, Käse 400.
Benedikt, R. und *Ulzer, F.*, Analyse der Fette 405.
Benninghoff, Heizgas 251.
Bensemann, R., Malzextract 409.
von Berg, Zink-Trennung 84.
Bergwerk Friedrichssegen, Zink- und Mangansulfat 90.
Beringer, Bestimmung des Bleis 80.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actien-Gesellschaft und *La Ramée*, Ventil für Teervorlagen 224.
Bermbach, Gasbrenner 233.
Bernède, Fuchsin im Weine 318.
Bernhardi, Extractionsapparate 535.
Bernthsen, A., Safranin 493.
Bernthsen und *Schweitzer, H.*, Dimethylamidotoluphenazin 492.
Berthelot, Schwefelgeruch des Schiesspulvers 200.
Bertrand, siehe *Kurzwernhart* und *Bertrand*.
Berz, Kupferröhren ohne Naht 77.
Bessel, Gebr., Graphit 464.
Bessemer, H., Entwickelung der Bessemer-Apparate 5.
Bethlehem-Iron-Compagnie, Ausfütterung der Birnen 31.
Beutell, A. und *Dafert, F. W.*, Klebhirse 407/408.
Beyer & Kegel, diazotirte Saffranine und Naphtolsulfosäuren 492.
Bielefeld, Gebr., Gespinnstfasern 502.
Bielschowski, Braunfärben 506.
Billwiller, Gerbverfahren 441.
Binns, siehe *Hussey, Binns & Co.*
Birch, W., Färbeapparat 508.
Birch und *Henderson*, Gasbrenner 233.
Bischof, Physikalische Momente bei feuerfesten Thonen 175.
— Schwindung der Thonerde 183.
Blair, T., Kieselsäure im Hochofen 28.
Blarez und *Denigès*. Harnsäure 447.
— Pflanzenfarbstoffe 465.
Bleckmann, H., Sicherheitsstücke für Walzwerke 41.
Blum, L., Bestimmung des Siliciums im Eisen 18.
— Thomasschlacke 33.
Blume, Berieselungs-Kühlapparat 340.
Blumsky, M., s. *Julien* und *Blumsky*.
Bochumer Verein für Bergbau und Gussstahlfabrikation, Birnenböden 31.
Bodenbender, H. und *Scheller, R.*, Invertzucker 295.
Bodlaender, G., Peptone und deren Bestimmung 403.
Bodländer, siehe *Traube & Bodländer*.
Böhm, H., Conserviren von Hefe 347.
Böhm, M., siehe *Engler* und *Böhm*.
Boehm, R., Curare 460.
Böhm, R. und *Külz, E.*, Helvellasäure 417.
Böhme, Untersuchung von Ziegeln 176.
— Festigkeit von Thonröhren 181.
Bötsch, C., neue Farbstoffe 487.
Bolton, M., Bacterien im Wasser 375.
Bonino, Verdunstungsmesser 538.
Borgmann, Carlsberger Bier 330.
Borlund, verkohlter Kork 209.
Borsche, G. und *Brünjes, F.*, Kalium-Magnesiumcarbonat 134.
Boscarolli, F., Ackereulenraupe 313.
Bosse, R., Puzzolan-Cement 191.
Boubrouze, Aluminiumzinnlegirung 60.
Bouillet, L. J. B., Ultramarin 463.
Boult, Cupol- und Hochöfen 39.
Boulton, W., Drehen von Töpferwaaren 174.
Bowsilate Company, plastische Masse 195.
Boy, Vergilben des Papieres 511.
Bramley, W., Sodaverfahren 125.
Brand, A., Kohlenstoffbestimmung im Eisen 18.
Brandstätter, künstliche Steine 195.
Brandt, Versilbern v[illegible]

Braunstein, *A.*, Alizarinöl 506.
Breithaupt, Extraction des Hopfens 320.
Breslauer, Regenwasser 367.
Breuer & Co., Zerkleinerungsmaschinen 169.
Breyer, *F.*, Mikromembranfilter 373.
— Asbestmikromembrane 429.
Bridgwood, Druckplatten 523.
Brin, *A.*, Aetzbaryt und Bariumsuperoxyd 145.
Brinck & Hübner, Sectorator 169.
— Pressen von Oelsamen 353.
Brock, *J.* und *Rowell*, *W. A.*, Natriumchromat 135.
Brockmann, *M.*, Filterkohle 343.
Bromhead, Gasdruckregulator 236.
Brookes, *A. G.*, Glycerin 358.
Brown, Trockenmasse der Milch 389.
Brünjes, *F.*, s. *Borsche* und *Brünjes*.
Brüstlein, Chromeisen 12.
Brunlechner, *A.*, Bestimmung des Grubengases 551.
de Bruyn, Knallquecksilber 211.
Buchner, *M.*, Mineralwässer 369.
de Buck, *E.*, Filter 275.
Budenberg, s. *Schäffer & Budenberg* 538.
Büdge, *Hildebrandt* und *Quatram*, Centrifugal-Giessmaschine 38.
Bujard, *A.*, siehe *Klinger* und *Bujard*.
Bungener & Fries, Diastase 337.
Bunte, *H.*, Wasserleitungsröhren 372.
Burghardt, *R.*, Feuerungsanlage 261.
Busch, Filterpresse 399.

C.

Caffal, *R. M.*, Schutz der Steine gegen Frost 177.
Cahen, *M.*, Kohlenoxydgas 250.
Calmels, *G.*, siehe *Hardy* und *Calmels*.
Camèré, Mineralwasser 370.
Car-Michael, *H.*, wasserdichtes Papier 515.
Carnot, Bestimmung des Kupfers 72.
— Zink-Trennung 85.
— Scheidung von Zinn und Antimon 92.
— Trennung von Arsen und Antimon 99.
Case, *J.*, Maismehl 309.
Cassel Gold Extracting Company, Chloriren goldhaltiger Erze 66.
Cassella, *L. & Co.*, Azofarbstoffe aus Naphtolsulfosäuren und Diazoazonaphtalinsulfosäuren 491.
Castner, Kalium und Natrium 54.
Champy & Fils, Traubenzucker aus Topinambur 305.
Chance, *J. F.*, Rohsodalaugen 125.
— Ammoniumnitrat 127.
de Chardonnet, künstliche Seide 502.
Chatelier, *L.*, Garbrandtemperatur 192.
Chaumois, s *Simoneil & Chaumois*.
Cheever, volumetrische Phosphorsäure-Bestimmung 20.
Chemin, *J.*, Weissgerberei 439.
Chemische Fabriks-Actiengesellschaft, Abfallsäure der Steinkohlenteerreinigung 466.
Chevallot, wasserdichte Gewebe 509.
Chiapponi, s. *Huntington* u. *Chiapponi*.
Chrystal, Kaliumbichromat 135.
Ciamician, *G.* und *Silber*, *P.*, Metaphenylpyridin 450.
Cizek, *J.*, Rahmenfilterpressen 276.
Claassen, Corrosionen von Dampfkesseln 280.
Clark, Gaspparat 251.
Clark, siehe *Fisk*, *Clark & Flagg*.
Clarke, Büffelfleisch-Bisquit 401.
Claus, *C. F.*, Reinigung von Leuchtgas 226.
Clerc, *Paul*, Vacuumpumpe 538.
Cline, künstliches Brennmaterial 243.
Clouth, *F.*, Gasdruck-Regulator 235.
Clute, *Rose* und *Aubery*, Seife 359.
von Cochenhausen, *E.*, Wasserreinigung 373.
Colby und *Loughlin*, Diphenylsulfoxyd 475.
Coldewe & Schönjahn, Keimapparat 322.
Collin, *C.*, Phenol-o-sulfosäure 432.
Collin, *J.*, verticaler Coksofen 248.
Collineau, *A. & Co.*, Färben 504.
Comond, *A*, Salzpfanne 122.
Compagnie des Ateliers de St. Etienne, Blechbüchsen 43.
Compagnie générale de Chromolithie, Celluloidfirniss 206.
Condy, *H. B.*, Alkalisulfate und -Hyposulfate 123.
Conrad, *M.* und *Guthzeit*, *M.*, Lutidon 452.
Conti, Camera 520.
Cooper, Nachweis von Metallen 377.
Cornelius u. *Homolka*, Hydrazoine 474.

Cornelly, Anstrichmasse 464.
Courtonne, H., Trockenapparat 293.
Cowles, Aluminiumdarstellung 57.
— Aluminiumlegirungen 58.
Cramer, Schwellen des Quarzes beim Brennen 168.
Cronander, A., Fettbestimmung 390.
Crone, Schälen von Kartoffeln 302.
Cronquist, Chlor- und Kalk-Gehalt des Schiesspulvers 199.
— Chlorat- und Pikrat-Pulver 200.
— Sprengen von Eis 211.
Crowe, E., Temperatur in Flammöfen 36.
Cuboni, Hefe 326.
Cummings, U., Schwefelsäure 106.
Curtius, T., Hydrazin 474.
Curtmann, Nachweis von Anilinfarbstoffen 410.
— Salicylsäure 419.
Custor, F. A., Walzenständer 41.
de Cuyper, siehe *Tamine* und *de Cuyper*.

D.

Daelen R. M., Walzenzugmaschine 42.
Dafert, Stärke 304.
Dafert, s. *Beutell* und *Dafert*.
Dahl, Zellstoff 512.
Dahl, B., Disulfosäuren der benzylirten Rosaniline 478.
Dahl & Co., wasserlösliche blaue Rosanilinfarbstoffe 477.
— geschwefelte Naphtole und Diazoverbindungen, Thioparatoluidin 489.
— Thiobenzidin 490.
— wasserlösliche basische Induline 493.
Damberyis, A. K., Mineralwasser 370.
Davans, s. *Piedboeuf, Davans* und *Co.*
David, siehe *Manhes* und *David*.
Davidson, Decocte von Thee etc. 412.
Davy, Schmiedepresse 40.
Decken, Conserviren von Mehl 407.
Degener, P., Strontiumdihydrat 145.
— Melassebildung 281.
— Zucker-Polarisation 293.
Dehne, Filterpresse 528.
Deininger, H., Rectification von Rohspiritus 343.
Delbrück, Biergärung 326.
— Conservirung von Flaschenbier 331.
Deligny, Reinigung von Kupfer 77.
Demmin, F., Decken von Zucker-Blöcken 287.
Denigès, siehe *Blarez* und *Denigès*.
Dennstedt, M., und *Zimmermann, J.*, Aethylpyrrol 448.
Depoully, Gebr. und *Garnier, C. & Voland*, Mustern von Geweben 509.
Derval, Gasdruck-Regulator 236.
Dery, J., Leuchtgasregulator 237.
Deshayes, Chromeisenstein-Ofenfutter 35.
Desruelles, Zinkelektroden 542.
Deumelandt, G., Phosphorsäure 34.
— Phosphorsäure und Alkaliphosphate aus basischen Phosphaten 423.
Deutsche Sprengstoff-Actiengesellschaft, Nitrocellulose 205.
Deville, Lederimitation 443.
Diem & Oberhaensly, abwaschbares Schreibpapier 516.
Diesener, Schneideapparat für Dachziegel 179.
Dietrich, siehe *Wirth & Dietrich*.
Dietz, die Halden von Laurion 81.
Dietze, J., Berieselungs-Kühler 341.
Dietzsch, Etagenofen 186.
Dieudonné, Gerbstoffbestimmung 436.
Divers und *Haga*, Hydroxylamin 121.
Divis, Abwässer-Reinigung 290.
Dobson Patent Tanning Process Comp. Gerbverfahren 440.
Doehring, Röhren 166.
Dolénc, R., neue Rebe 310.
Dominik, G. und *Hardt, G. A.*, Malzwendeapparat 323.
Donald, feuerfestes Material 195.
Donath, siehe *Schöffel* und *Donath*.
Donath und *Jeller*, Eisen und Thonerde 16.
— Bestimmung von Thonerde 57.
— Gehaltsbestimmung von Kupfererzen 71.
Donkin, W. F., Quecksilber-Luftpumpe 537.
Donnadieu, A. L., Phylloxera 312.
Dorn, Metallätzung 91.
Dorsey, F., Präservirung von Maismehl 308.
Mc Dougall, A., Zellstoffkocher 514.
Douglas jr., siehe *Hunt* und *Douglas jr.*
Drasche, Bronze 78.
Dreyer, siehe *Heintzmann* und *Dreyer*.
Dubourg, s. *Gayon* und *Dubourg*.
Duclaux, Butter 394.
Duggan, J. R., Diastase 337.
Dugoujon, Sägeblätter 43.

Dupetit, siehe *Gayon* und *Dupetit*.
Duryea, *W.*, Maisstärke 308.

E.

Eames, *C. J.*, Erzreduction 37.
Ebert, *R.*, Reduction von Eisenerz 37.
Eckert, *H. F.*, Maisch-, Misch und Kühlapparat 339.
Eder, sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe 517.
— Collodium 519.
Edwards, *Lewis* und *Jones*, Weissblech 93.
Effertz, Eismaschine 383.
— Krystalleis 384.
Effront, Bestimmung der Stärke 406.
Egger, *E.*, Flusswasser 368.
Eggertz, *V.*, Härtegrad von Stahl 13.
— Kohlenstoffbestimmung im Eisen 17.
— Schwefelbestimmung im Eisen 21.
Egleston, Chlorirende Röstung 64.
— Desgl. nach Longmaid 65.
— Amalgamation der Edelmetalle 67.
— Scheidung von Silber und Gold 69.
v. Ehrenwerth, Herdfrischerei 29.
Eichfelder, Hopfendarren 321.
Einhorn, *A.*, Ecgonin 459.
Eisenmann, *R.*, Wolframsäure als erregende Flüssigkeit 541.
Eisenwerke Gaggenau, Gasconsum-Regulator 236.
Eissler M., Sprengstoff 210.
Eitner, *W.*, Fichtenloh-Extract 434.
— Zurichten des Blank- und Zeugleders 436.
— Thran 442.
Eitner und *Meerkatz*, Traubenzucker im Leder 433.
Elberling, Verbleien 81.
Elbs, Naphtanthrachinon 472.
Eliasberg, Trennung des Zinks vom Cadmium 85.
Ellenberger, siehe *Venuleth* und *Ellenberger*.
Ellis, *C. E.*, Härtebestimmung des Wassers 377.
Elze, *C. F.*, Bierkühlapparat 325.
Elze, *H.*, siehe *Klotz* und *Elze*.
Emmerling, Trinkwasser 371.
— Phosphorsäurebestimmung 430.
Endemann, Ammoniumthiosulfat 145.
Engels, *J.*, Sprengmittel 209.
Engler, Erdölquelle bei Baku 215.
— Prüfung des Petroleums 217.
— Prüfung des Kerosins 218.
Engler, Stammers Erdöl-Colorimeter 219.
Engler und *Lewin*, kaukasisches und amerikanisches Erdöl 218.
Engler, *C.*, und *Böhm*, *M.*, Vaselin 219.
Englert und *Becker*, Reinigung von Zuckersäften mittelst schwefligsauren Eisenoxyduls 274.
Erhart, siehe *Remy* und *Erhart*.
Eriksson u. *Nordling* Labconserve 399.
Ernst, siehe *Schlösser* und *Ernst*.
de la Escosura, Quecksilber-Bestimmung 100.
Eugling, Käselab 399.
Europäische Wassergas-Actien-Gesellschaft, Wassergasgenerator 254.
— Wassergasapparate 256.

F.

Fabrik chemischer Producte, Lanolin 355.
Fahlberg, Saccharin 297.
Fahnehjelm, *O.*, Glühkörper 238.
Fallets, *W. H.*, Giessen aus der Bessemer-Birne 32.
Farbenfabrik vorm. Brönner, Azofarbstoff aus β-Naphtylaminmonosulfosäure und p-Diazonitrobenzol 488.
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Sulfosäuren benzylirter Pseudorosaniline 478.
— Benzidinmonosulfosäure 484.
— Diamidodiphenoläther und Phenole oder Amine 485.
Farbwerke, *vorm. Meister*, *Lucius & Brüning*, Methoxychinoxalin 455.
— β-Naphtoldisulfosäure 470.
— Tetramethyldiamidobenzophenonsulfosäuren 481.
— grüne Farbstoffe aus Methylenblau, blaue schwefelhaltige Farbstoffe 496.
— alkylirte Indole 497.
Farsky, *F.*, Beregnen der Gerste 321.
— Conservirung der Biertreber 332.
— Schwefelsäure als Düngemittel 426.
Fasbender, Kohlensäure 118.
Faucher, Gehalt der Rüben an Nitraten 269.
Fayollet, *J. G.*, Harzöle 361.
Ferrari, Galmeiröstung 86.
Fickert, Käse 400.
Fiegel, siehe *Hosemann* und *Fiegel*.

Fielding, siehe *Tweddell*, *Platt & Fielding*.
Filsinger, *F.*, Cacaopulver 413.
Finkener, Kunst-Honig 409.
Fischer, Magnesium aus Carnallit 56.
— elektrolytische Darstellung von Aluminium 58.
Fischer, *J.*, Filtrirapparat 529.
Fischer-Brill, Glaspresse 163.
Fischer O. und *Hepp*, Nitrosamine 475.
Fischer & Réotor, Wärmeregulator 540.
Fisk, *Clark & Flagg*, Sämischgerberei 439.
Fittbogen, Phosphat-Düngung 422.
Fitzhenry, Ausstossen von Leder 443.
Flagg, siehe *Fisk*, *Clark & Flagg*.
Fleck, *H.*, Färben von Nudeln 407.
Fleischmann, Milch von Merinoschafen, Büffelmilch 387.
— Kunstrahm 393.
Fleitmann, Schweissen von Metallen mit Nickel 96.
Fliegel, *J.* und *Püttmann*, *E.*, Emailliren von Dachplatten 46.
Fliegen, *P. J.*, Füllhahn 330.
Fliessbach, *P*, carbonisirte Faserstoffe 429.
— Filtrirmaterial 527.
Föhring, Mineralsäuren in Essig 418.
Folie-Desjardins, *C.* siehe *Regi* und *Folie-Desjardins*.
Fontenille, *E.* Schwefelsäure-Concentration 112.
— Gefriercylinder 385.
Forsling, *P.*, *β*-Naphtylaminsulfosäure 471.
Forstreuter, *Gebr.*, Gegenstrom-Condensator 280.
Foulis, Entwässern v. Rückständen 529.
Fox, *S.*, gewellte Dampfkessel-Flammrohre 43.
Fraenkel, *C.*, Eis 380.
Frank, Sulfitprocess 513.
— Sielwässerreinigung 379.
Frank, *C. A.*, Aetzweiss für Küpenblau 505.
Franke, Thermometer 539.
Franke, *E.*, Schnitzelmaschine 270.
Fraser, Behandlung von Wein mit Elektricität 317.
French, Salmiak 143.
Frère, Blaufärbung des Ammoniumsulfats 141.
Fresenius, Gold- und Platinbestimmung 61.
Fresenius, *R.*, Mineralwasser 368.
Fréson, Wassergas-Flammöfen 35.
Freund und *Will*, Hydrastin 459.
Frey, *C*, Ringofen 185.
Freygang, Trocken- und Zerkleinerungsapparat 169.
Fricke, Schwefelsäure im Wasser 377.
Friedrich, *M. & Co*, Entfettungsapparate 353.
Fries, siehe *Bungener & Fries*.
Fritsch, *G. & Co.*, Biertreber-Trockenanlage 332.
Fritschi, Erzreduction 37.
— Kohlenoxyd 119.
Frühling, künstlicher Trass 192.
— Muskat 417.

G.

Gabriel, *S.*, Isochinolin 453.
Gädicke, photographischer Entwickler 518.
Gädicke, Trockenplatten 518.
Gaens, *F.*, Kaliumamid-Schiesspulver 198.
Galland, Chrysammin als Beize 506.
Ganswindt, *A.*, Abwässer 379.
Gardner, *V.*, Bleiweiss 461.
Garnier, *C.*, siehe *Depoully* und *Garnier & Voland*.
Garrison, *L.*, Photographie von Eisen-Dünnschliffen 7.
—Dichte kohlenstoffarme Stahlsorten 9.
Gautier, Silicium im Roheisen 10.
— Chromeisenstein-Ofenfutter 35.
— Nickel-Gewinnung 96.
Gawalowski, *A.*, Magnesiumsulfat 370.
Gayley, Hochofenversetzungen 24.
Gayon, *U.* und *Dubourg*, *E.*, neue Hefeart 342.
— Hefe 348.
Gayon und *Dupetit*, Gärung 342.
Gebauer, *M.*, Rübenprobestecher 291.
Gebauer, *F.* und *Tummer*, *E.*, Gasluftbrenner 234.
Geiler, *O.*, Glashafenofen 158.
Geissler, *E.*, Typhusbacillus in Trinkwasser 376.
Geissler, *F.*, Doppelgasbrenner 232.
Gerber, *N.*, Milchprüfer 391.
Gerster, *M.*, rauchende Schwefelsäure 114.
Giles u. *Shearer*, Phosphorsäure 122.
Gillet fils, Färben von Garnen 507.
Girandon, Apparat zum Carburiren von Luft 230.

Girard, Zuckerbildung in der Rübe 268.
Giraud, *J.*, Appreturmittel 509.
Gladyss, *T.*, Kaliumtartrat 139.
Glaser, *F. C.*, Aufbereitung von Kohlen 240.
Glaser, *L.*, Zwillings-Walzwerk 41.
Glendinning, Kupfer-Gewinnung 74.
Gödicke, *E.*, Bessemerbetrieb in Avesta 31.
Görz, Tiegel- und Ansiedeprobe 61.
— Designolle-Amalgamationsprocess 67.
Götting, Manganerze in Bosnien 97.
Goldschmidt, *H.*, Schimmelpilz 337.
Goldschmidt, *H.* und *König*, Amidochlortoluole 474.
Gomolka, *F.*, Hefenkühler 347.
Goppelsroeder, *F.*, Milch-Prüfung 388.
Gordon, *W.*, amerikanischer Hochofenbetrieb 26.
Gorgeu, Alkalikaloide und Silicate 103.
Gotthard, *v.*, astronomische Photographie 524.
Gottlob, *J.* und *Maus*, *J.*, Kühlapparat 325.
Graebe, Diphenylamin 475.
Grassmann, Keimkraft der Rübensamen 267.
— Rübenbau 268.
Graetzel, Aluminium 59.
Greening, *F.*, celluloidähnliche Masse 207.
Greither, Bestimmung der Nitrite und Nitrate 376.
Grevenberg, Gasreinigungsmasse 228.
Griffiths, *A. B.*, Paraffinlager 237.
Grobecker, *P.*, Kornprüfer 324.
Gröndahl, Bestimmung von Arsen im Eisen 21.
Grönlund, Gersten-Cultur 321.
Gruber, siehe *Stingl*, *Gruber* und *Morawski*.
Grunner, Phosphoritvorkommen 420.
Gucci, Trennung des Nickels von Kobalt 95.
Gürke und *Rudolph*, Naphtalintrisulfosäure 470.
Gunning, *J. W.*, Butteressenz 397.
Gurlt, *A.*, Eisen bei den Römern 5.
Gutensohn, Verzinnen 93.
Guthmann, Stearinkerzen 360.
Guthzeit, s. *Conrad* und *Guthzeit*.
Gutsche, *W.*, Schlämmmaschine 170.
Guttmann, Desinfection von Wohnungen 431.
Guttmann, *O.*, braunes prismatisches Pulver 197.
— Judson-Pulver 209.

H.

Habermann, s. *Koch* u. *Habermann*.
Habich, *H.*, Trennung von Flüssigkeiten durch Gefrieren 535.
Habrich, Waschmaschinen für Rüben 269.
Haedicke, Structur des Eisens 8.
Haedicke, siehe *Bauer*, *Haedicke* und *Tollens*.
Haenel, Filterpressenverschluss 528.
Hänisch und *Schröder*, schweflige Säure 109.
— phosphorsaurer Kalk 423.
Haensch, siehe *Schmidt* und *Haensch*.
Haeuser, *P.*, Mischapparat für Braunkohle 241.
Häussermann, Orthotoluidin 469.
Haga, siehe *Divers* und *Haga*.
Hagemann, *G. A.*, Decken von Rübenzucker 287.
Hager, freie Schwefelsäure in Aluminiumsulfat 155.
— Prüfung der Mineralöle 220.
— Mineralsäuren im Essig 418.
Hahn, *T.*, siehe *Pflücke* und *Hahn*.
Hall, *A. T.*, Raffination vegetabilischer Oele 354.
Hamberg, Branntweinfusel 344.
Hamberg, *A.*, Meerwasser 367.
Hamkop, siehe *Schloesser* und *Hamkop*.
Hanak, *J.*, Schlempe 345.
Hang & Hoffmann, Ersatz für Kautschuk 362.
Hankey, Zucker zu Cement 191.
Hanlon, *J.*, Gaserzeuger 250.
Hansen, Saccharomyces 327.
Hanson, *J.*, Abwässer 380. 429.
Hanssen, *A.*, Kakothelin 458.
Harbord, Flammofenprocess 36.
Hardisty, Converter für kleine Chargen 30.
Hardt, s. *Dominik* und *Hardt*.
Hardy, *E.* und *Calmels*, *G.*, Pilocarpin 460.
Harris, *H.*, Reinigung von Leuchtgas 228.
Hartmann, Beizflüssigkeit der Weissblechfabrikation 94.
Hartung, *C.* und *Wepner L.*, Compressionspumpe 382.

Hathaway, Zuführen von Brennmaterial 263.
Hauffe, Salin-Radirung 166.
Haupt, Antimonglanz in Toscana 99.
— Schwefelerze Toscanas 106.
Haushofer, mikroskopische Reaction auf Kupfer 72.
Hausse, W., Zünder 211.
Hawliczek, J., Ammoniaksodaverfahren 126.
Haycraft, J. B., Harnsäure 447.
Hazura, K., siehe *Bauer & Hazura*.
Hecking, M., Kolbenpresse 315.
Heffter, E., Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure.
Heffter, L., Alizarinpaste 500.
Heidmann & Co., Filtrirapparat 364.
Heintz, A., Temperatur in Gasretorten 221.
Heintzel, C., Zusatzmaterial für Portland-Cement 191.
Heintzmann und *Dreyer*, Beweglichkeit der Düsenstöcke 27.
Heinzelmann, Einquellen von Gerste 320.
— Kartoffeln 335.
Heiser, Rauchverzehrende Feuerung 261.
Hellesen, galvanische Batterien 543.
Hellriegel, Stickstoff d. Zuckerrübe 268.
Hencke, H. & Comp., Darre für Futtermittel 418.
Henderson, Reduction von Erzen 36.
Henderson, s. *Birch* u. *Henderson*.
Henkel, T., siehe *Soxhlet* und *Henkel*.
Henrich, Spiegeleisen aus den Rückständen der Frankliniterze 26.
Hensold, O., Kuhmilch 386.
Hentschel, W., Aconitsäure 446.
Hepp, siehe *Fischer* und *Hepp*.
Heppe, Wolfram und Eisen 12.
Heraeus, W., Mikroben 375.
Herberts, H., Kiesabbrände 22. 107.
— flüssige Kohlensäure 119.
Herbertz, Dampfstralofen 39.
Herberz, H., Coksofen 247.
Herbst, Zuckerblöcke und -Stäbe 288.
Hering, Kupfer-Bessemer Process 75.
Herles, s. *Napravil* und *Herles*.
Hermite, E., Bleichverfahren 503.
Herrenschmidt, Nickel, Gewinnung 96.
Herreshoff, s. *Nickols* u. *Herreshoff*.
Herrmann, P., Fischleim 444.
Hertel und *Miller*, Centrifugal-Filterpresse 536.
Hesse, Zellstoff 513.
Hesse, W., Sterilisirung der Milch 392.
Hertz, J., Nachweis von Alaun im Mehle 406.
Herz, Salpetersäure in der Milch 391.
— Prüfung fetter Oele 404.
— Gewürze 414.
— Cardamomen, Safran 416.
— Vanillezucker 417.
Herzberg, Vergilben des Papieres 511.
Herzfeld, Reinigung von Zuckersaft mit Braunkohle 273.
— Organische Substanzen im Brunnenwasser 377.
Hesse, O., Chininprüfung 457.
— Oxyacanthin 460.
Hesse, W., Thonzellenfilter 373.
Heuschkel, s. *Prigge & Heuschkel* 523.
Heusler, Siliciumkupfer 78.
Heymann, F., Reinigen der Bleche 44.
— Drahtreinigung 45.
Hibernia siehe *Otto & Co.* und die Bergwerks-Gesellschaft *Hibernia* und *Shamrock*.
Higgins, Kaliumchlorat 136.
Hildebrandt, siehe *Büdge, Hildebrandt* und *Quatram*.
Hilgenstock, Basischer Process 32.
— Thomasschlacke 33.
Hilger, Zimmt 416.
Hille, F., Abwässer 379.
— Abflusswässerreinigung 428.
Hiller, siehe *Rohrmann* und *Hiller* 532.
Himly, Hilfsbelichter 520.
Hinsberg, R., Zinkweiss 463.
Hirsch, O., russende Flamme im Glasofen 159.
Hösch, farbige Lichtdrucke 524.
Hoffmann, E. H., Ringofen 184.
Hoffmann, siehe *Hany & Hoffmann*.
Hoffmeister, W., Gerste 321.
Hofmann, Werkblei-Entsilberung 68.
— Geschichte des Bleies 80.
Hofmann, A. W., Chinolinrot 498.
Holdefleiss und *Strohmer*, Kalkabfälle der Zuckerfabriken 426.
Holdinghausen, W., Verbrennung 263.
Holgate, G., Fleisch-Conservirung 401.
Holliday, T., Azofarben auf Baumwolle 504.
Holm, Kunstrahm 393.
Holm, J. C. und Poulsen, S. V., wilde Hefe 326, 327.
Holst, siehe *Beckurts* und *Holst*.
Holthof, Schlämmapparat 169.

Holway, A. W., Backpulver 407.
Homolka, s. *Cornelius* und *Homolka*.
Honigmann, Natrondampfkessel 130.
— Eindampfen von Natronlauge 131.
Hood, J., Ammoniumbichromat 144.
Hood und *Salamon*, eisenfreies Aluminiumsulfat 156.
Horn, F., Kleinbessemerei 30.
Horne, siehe *Ormerod* und *Horne*.
Horton, J., Gasbrenner 234.
Hose, Quirlwerk an Eismaschinen 385.
Hosemann und *Fiegel*, Gespinnstfasern 502.
Howaldt, Gebrüder, Kesselspeisewasser 375.
Howard, W. C. und *Roser, W.*, Morphothebain 457.
Howe, trockene Kupfergewinnungsprocesse 73.
Howes, R., Kohlefilter 277.
Hoyermann, Phosphatmehl 421.
Hübner, siehe *Brinck* und *Hübner*.
Hueppe, Aseptol 432.
Huguet, A., Walzenpresse 315.
Hunt und *Douglas jr.*, Kupferextractionsverfahren 74.
Huntington, Kohlenoxyd 120.
Huntington, T. C. und *Chiapponi, M.*, Farbe aus Antimonerzen 463.
Hupertz, Destillation des Zinkschaumes 69.
— Heberwäsche 80.
Huss, Phosphorbestimmung 20.
Hussey, Binns & Co., Schaufeln 43.
Hutchinson, basisches Flusseisen 33.
Hutchinson, C., siehe *Johnson* und *Hutchinson*.
Huxley, C. R. Ammoniak-Seife 359.

I.

Iles, Silberoxyd 70.
— Schlackentypen 81.
Ilges, R., Maischdestillirsäule 344.
— Verdampfapparat 531.
Ilimow, J., Bakuol 216.
Ilinski, siehe *v. Knorre* und *Ilinski*.
Ilmenauer Porcellanfabrik, Mattgold auf Glas, Porcellan und dergl. 166.
Imgrund, Glaspresse 162.
Imperatori, L., Alkaliphosphate 139.
Internationaler Vacuum-Eismaschinen-Verein, Concentration von Schwefelsäure 109.
— Vacuum-Kältemaschine 380.
Intze, O., Gasbehälter 228.

J.

Jacobs, T. und *Lockwood, J.*, Maisölkuchen 309.
Jacobsen, Hydrazine 518.
Jacobsen, E., geschwefelte Kohlenwasserstoffe 467.
Jacobsen, O., Meerwasser 372.
— Hemellithol 473.
Jähns, Cohäsionskraft von Flüssigkeiten 552.
Jäger, Centrifugenfilter 536.
Janeček, G., Mineralwässer 369.
Janka, L., Osmoseapparat 287.
Jansen, A., Fass-Putzmaschine 328.
Jarves, siehe *Schmidthorn* und *Jarves*.
Jegel, B., Wasserprüfung 378.
Jeller, siehe *Donath* und *Jeller*.
Jenisch, Kugelmühle 189, 525.
Johanson, E., Wasserfiltrirung 372.
Johnson, Körnige Nitrocellulose 206.
Johnson, S. B. und *Hutchinson, C.*, Kalkmilch 154.
Johnson, S. H., siehe *Munro, Johnson* und *Hutchinson*.
Johnstone, s. *Wiggin* und *Johnstone*.
Jonath, Poliren von Cementkunststein 195.
Jones, E. W. S., Ingwer 416.
Jones, s. *Edwards, Lewis* und *Jones*.
Jossa, Hüttenwesen am Altai 61.
Joy, W., Cement 188.
Jüngst, Blaudämpfen von Thonwaaren 173.
Julien, M. und *Blumsky, M.*, Destillation von Fettsäuren 357.
Julius, P., Dinaphtylderivate 471.
— Diamidodinaphtyl 472.

K.

Kaemmerer, H., Wasser-Prüfung 378.
Kaiser & Schmieder, gefrorene Milch 387.
Kaliwerke Aschersleben, Vacuum-Eindampfcylinder 122.
Kalle & Co., Tetrachlorpyrrol 448.
Kappel, Peccothee 412.
Kappler, C. G. W., Desintegrator 348.
Kasalovsky, Rillieux's Verdampfverfahren 279.
Kaspar, O., Honig 409.
— Himbeersaft 410.
Kayser, Nachweis von Schwefel im Papier 510.
Kayser, Young und *Williams*, Sodaprocess 124.

Kaysser, *D.*, Brauwasser 320.
Keiser, *E.*, Pyridin 452.
Kellner, s. *Ritter* u. *Kellner* 513, 532.
Kent, Dichte kohlenstoffarmer Stahlsorten 9.
Kern, *A.*, Tetraalkyldiamidothioketone 480.
Key, Apparat zum Heizen mit Gasteer 225.
Kinch, *E.*, Chlor im Regenwaser 367.
Kirchmann, *W.*, neutrale Seife 358.
— Cocoïnäther 359.
Kirchner, siehe *Kleine* und *Kirchner*.
Kissing & Möllmann, Drahtglühretorte 45.
Kissling, Volumgewicht der Schwefelsäure 113.
Kisterton, Mangan-Legirungen 98.
Klaber, Elektrodenplatten 544.
Klaunig, Trockenapparat für Schlempe 345.
Kleemann, Verhüttung von Zinkerzen 87.
Kleine und *Kirchner*, Reinigen von Zellstoff 512.
Kleist und *Zedler*, Ausfugen undichter Coksofenkammern 244.
Klinger, *A.* und *Bujard*, *A.*, gefärbte Erbsen 407.
Klönne, *A.*, Colonnen-Wascher-Scrubber 225.
Klönne J. & Müller G., Pendel-Objecttisch 549.
— Blendvorrichtung für Mikroskope 550.
Klotz, *O. A.* und *Elze*, *H.*, Bierkühlapparat 325.
Knappe, photograph. Oelbilder 524.
Knoll, Morphincarbonsäureäther 457.
Knorr, *L.*, Acetessigsäureanilid, Pyrazolderivate 449.
— Oxylepidin 454.
v. Knorre, Trennung von Eisen und Mangan 18.
— Kupfernitroso-β-naphtol 72.
— Corrosion von Bleiröhren 372.
v. Knorre und *Ilinski*, Bestimmung des Eisens und der Thonerde 16.
— Nitroso-β-Naphtol in der Analyse 56, 95.
Knublauch, Destillation der Kohle mit Kalk 222.
Koch, *C.*, Gerstenwaschmaschine 322.
Koch O. und *Habermann*, *R.*, Kälteerzeugungsmaschine 384.
Koch, siehe *Proessdorf & Koch*.
Köbrich, Nickel, Bestimmung 95.
Köbrich, *A.*, organische Substanzen im Brunnenwasser 377.
Koellner, *A.*, Filtriren von Oel 364.
— Filtrirpumpe 527.
König, Wert der Kraftfuttermittel 408.
König, *F.*, Alkohol-Rectificator 319.
König, siehe *Goldschmidt* u. *König*.
Koenigs, *W.* und *Nef*, *J.*, Dichinolyl 454.
Koffler, Bürstenapparat beim Verzinken 90.
Koffler und *Zwierzina*, Ueberziehen von Eisen 89.
Kohnstein, *B.*, Gerbstoffextracte 434.
Koppmayer, Dampferzeugung mittelst Schlacken 28.
Kosmann, Schwefelkiesabbrände 22.
— Kalkphosphate 33.
— Zinkhaltige Abbrände 89.
— Bildung der Thone 167.
v. Kostanecki, Xylorcin 474.
Kraensel, *H.*, Filtrir-Apparat 275.
Kraut, Blei in Zinkplatten 84.
— mineralische Phosphate 421.
— saurer schwefligsaurer Kalk 512.
Kreiss, *E.*, Siebmaschine, Transportschnecke 190.
Kröger, *H.*, Abstellapparat 276.
Kropff, *O. F.*, Pasteurisirapparat 329.
— Krystalleis-Apparat 384.
Krüss, Compensations-Photometer 550.
Krug, oberschalige Waage 549.
Krukenberg, Peptonpräparate 401.
Kruse, Nummerir-Apparat 523.
Kubel, *W.*, Bleiweiss mittelst Magnesiumacetat 461.
Kühn, Nematoden 269.
Külz, *E.*, siehe *Böhm* und *Külz*.
Künzel, Phosphorbronzen 78.
Küpper, *K.*, Puddelofen 30.
Kuhlmann, Alkalicarbonat, Nachweis 130.
Kunz, *A.*, Cholin 458.
Kupferschläger, Reinigung von Schwefelsäure 113.
— Salpetersäure 120.
Kurtz, *C.*, Schwefelsäure-Verdampfapparat 112.
Kurzwernhart und *Bertrand*, Ausgiessen des Stahls in Blockformen 31.
Kwasnik, *W.*, Theesorten 412.
Kynaston, *J. W.*, Sodarückstand 128.

L.

Ladenburg, A., Coniin 455.
— Tropin 459.
— Hyoscyamin, Cadaverin 461.
Lajoux, H., Milchcontrole 388.
Lamm, Sprengstoff 209.
Lamprecht, Tropfenzähler 554.
Langbein, Nickel, Bestimmung 95.
Langen, H., Düsen-Scrubber 226.
La Ramée, siehe *Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actien-Gesellschaft* und *La Ramée*.
Larsen, Fischfleisch 401.
Lathrop, Electroden 544.
Laube, G., Entfärbungsvermögen der Knochenkohle 294.
Laubheimer, Phosphorsäure, Bestimmung 430.
Lauer, Frictionszünder 211.
Laurent, E., Bacillus der Brodgärung 407.
Lauth, P., Etagen-Trockenapparat 323.
de Laval, Laktrokrit 390.
— Emulsionsapparat 393.
Lawrie, J. G., Gussform 38.
Leblois, Piceni & Co., Bleichen 503.
Lecharticr, G., Cementmörtel 192.
Ledebur, A., Kohlenstoff im Eisen und Stahl 8.
— phosphorreiche Kügelchen im Roheisen 11.
— Blaubrüchigkeit des Eisens 13.
— Winderhitzung 25.
— directe Eisendarstellung 37.
Ledig, E., Teervorlage 224.
Leffler, Vergilben von Strohstoff 510.
Lefranc, Melassen-Entzuckerung 284.
Lehmann, K. B., Blaues Brod 407.
— Salicylsäure 419.
Leicht, R., Doppelmalzdarre 323.
Leidl, J., Pauspapier 515.
Lellmann, E. und *Alt, H.*, Chinolinbasen 452.
Lembke, v., Lichtpausapparat 520.
Lenglet, B., pulverförmiges Schmiermittel 364.
Lenken, C., Hopeïn 457.
Lentz, Ausscheidung von phosphorreichen Kügelchen in Gusseisen 10.
Leone und *Longi, A.*, Olivenöl 405.
Leonhardt, A. & Co., Reduction von Paranitrotoluolsulfosäure 487.
— Azofarbstoffe aus diazotirtem Metanitranilin und Metaphenylendiamin 490.
Leplay, H., Barium- und Strontium-Hydroxyd 145.
Leplay, Osmoseverfahren 286.
Leuchs, galvanische Niederschläge 77.
— Calciumphosphat 155.
Levallois, A., Olivenöle 405.
Leverkus, C. und *Söhne*, Alizarinpaste 501.
Levin, siehe *Engler* und *Levin*.
Levoir, Erhärtung der Cemente 194.
Lewis, s. *Edwards, Lewis* und *Jones*.
Lewis und *Bartlett*, sublimirtes Bleiweiss 462.
Lezius, Ausfütterung des basischen Converters 32.
Lezius, siehe *Servais* und *Lezius*.
Liebermann, C., Oxyanthrachinone 499.
Liebermann, L., Conservirungsmittel 418.
Liebrecht, A., Dipyridyl 456.
Liechti und *Suida*, Alizarinrot 500.
Liesegang, Aristo-Papier 519.
Liesenberg, Alkaliferrit 380.
Liesenberg, Abwässerreinigung 428.
Lilienfein, C., Schnittbrenner 234.
Lindner, Leimanstrich 444.
Link, G., Reinigung von Rohnaphtalin 470.
Lintner, C., Kleistertrübung der Biere 331.
Lintner jun., C. J., Diastase 337.
Lion, L., Fasshähne 330.
Lippmann, Saturation mit schwefliger Säure 273.
v. Lippmann, E., Markgehalt abnormer Rüben 291.
— Galactan 298.
Lockwood, s. *Jacobs* und *Lockwood*.
Lösch, A., Theïnbestimmung 412.
Loesekann und *Meyer*, Zinkbestimmung 84.
Loges, Phosphorsäure, Bestimmung 431.
Lohse, Versatzgruben von Gerbereien 439.
Lomer, Entsilbern von Blei 81.
Long, J. H., Butteruntersuchung 395.
Longi, A., siehe *Leone* und *Longi*.
Lorenz, Schmiede- und Härteofen 39.
— Destillationsapparat für Metalle 88.
Lothammer, Apparat zum Carburiren von Luft 230.
Loughlin, siehe *Colby* und *Loughlin*.
Luckow, Bestimmung des Zinks 83.

Luckow, Oxalsäure in der Analyse 84.
Lüpschütz, F., Reduction von Metalloxyden 37.
Lürmann, Mikroskopie des Eisens 6.
— Hochofen ohne Rast 23.
— Düsenstöcke 27.
— Verbrennung der Hochofengase 29.
Lürmann und *Peetz*, Gasfang- und Aufgabevorrichtung am Hochofen 24.
Lütken, Objectiv-Verschluss 522.
Lugo, O., galvanisches Element 541.
Luhmann, E., Messapparat für flüssige Kohlensäure 118.
Lunge, Einwirkung von Schwefelsäure und Salzlösungen auf Gusseisen 13.
— Wertbestimmung d. Chlorkalks 102.
— Untersuchung v. Sprengstoffen 212.
— natürliches Brenngas 249.
Lunge, G. und *Rosenberg*, Lutidin 451.
Lunge, G. und *Ludwig Rohrmann*, Absorptionsapparat 533.
Lunge, G. und *Schmid, J.*, Kaustificirung der Soda 129.
Lunge, G. u. *Schmidt*, Mineralwasser 371.
Luther, Getreide-Waschmaschine 338.
Luthy, G., Waschwässer der Stärkefabrik 309.
Lux, F., Vorlage bei Gasretorten 224.
— Durchgangsgeschwindigkeit des Gases durch die Reinigungsmasse 226.
— specif. Gewicht, Bestimmung 549.
Luyken, Anthracitcoks 249.
Lyman, F., Vergolden von Celluloid 207.
Lyte, F. M., Herstellung von Tiegeln aus Magnesia u. s. w. 196.
— Abwässer 380.
— Reinigung von Abflusswässern 428.

M.

Macagno, Spectrum des Olivenöls 405.
— Citronensaft 410.
Maccallum, N. E., siehe *Miller* und *Maccallum*.
Macco, H., steinerne Winderhitzungsapparate 25.
— Winderhitzungsapparat 27.
— Zinkhaltiger Gichtstaub 29.
Macfarlane, J., siehe *Mawdsley* und *Macfarlane*.
Märcker, Kartoffelvarietäten 336.
Märcker, Thomasschlacken 422.
— Düngung mit schwefelsaurem Ammoniak 425.
Maginnis, A. J., Kesselblech 14.
Mahler, Röstung von Zinkerzen 85.
Mallmann und *Scolik*, Sensibilisatoren 517.
Baron *von Maltzan*, phosphorsäurehaltiges Magnesiumcarbonat 154.
— Kalkphosphate 424.
Mancion, G., Nutzholz 502.
Mangoldt, G. A., Seife 358.
Manhès, Nickel-Bessemerprocess 96.
Manhès und *David*, Birne zum Bessemern von Kupferstein 76.
Maquay, Elektroden 544.
Markownikoff, W., aromatische Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöles 219.
Marpmann, Mikroorganismen der Kuhmilch 342.
Marquard, L., Bestimmung des Zinkes 83.
Martens, A., Festigkeit der Metalle 14.
— schmiedbarer Eisenguss 15.
de St. Martin, Wassergas 255.
Marzahn, R., siehe *Schweissinger* und *Marzahn*.
Massey, B. und *S.*, Schmiedeherd 40.
Massey-Mainwaring, Abwässerreinigung 427.
Materne, G., Reinigung von Oelen 365.
Matthiessen, Knochenkohlefilter 277.
— Filtrirapparat 278.
Maus, H., Zuführen von Brennmaterial 263.
Maus, J., siehe *Gottlob* und *Maus*.
Mawdsley, P. und *Macfarlane, J.*, Sodarückstände 128.
Maxim, H. S., Schiesspulver 198.
Mayer, E. & Co., Malzdarre 323.
Mayfarth, Ph. & Co., Presse 529.
Meerkatz, siehe *Eitner* und *Meerkatz*.
Meier, Centrifugen 174.
Meinecke, volumetrische Bestimmung des Mangans 18, 19, 27.
— Bestimmung des Phosphors im Eisen 19.
Meissner, Wärmetönung beim Benetzen pulverförmiger Körper 193.
Meldola, Dinitronaphtylamin 472.
Mentzel, H., Trockenapparat 123.
Merck, E., Pepton aus Nucleoproteinen 403.
— Ecgonin 459.

de Méritens, A., Inoxydiren von Stahl etc. 45.
Mertens, E., Gasbestimmungsapparat 548.
Mertens, H., Dimethylanilin 473.
Mery und *Ris*, Nitraniline 468.
du Mesnil, O., Seinewasser 371.
Messel, Volumgewicht rauchender Schwefelsäure 114.
Metallurgical Association, Hüttenrauch 89.
Metallwerke, vorm. *J. Anders*, Verdampfapparat 279.
Meunier, S., Mineralwasser 370.
Meyer, A. B., Seladon-Porcellan 170.
Meyer, siehe *Loesekann* und *Meyer*.
Michel, E., Hydraulicität der Cemente 193.
Mik, Kalklöschapparat 153.
Miller, R. und *Maccallum N. E.*, Bessemerverfahren 32.
Miller, S., Dichte kohlenstoffarmer Stahlsorten 9.
Miller, siehe *Hertel* und *Miller*.
Minton & Co., Maschine zum Abbürsten des rohen Steingutes 175.
Mitchell, Oelgas 232.
Mitzlaff, Trockenpresse 190.
Moebius, elektrolytischer Zersetzungsapparat 69.
Möbuss, imitirtes Schweineleder 441.
Möhlau, Nitrosokörper 468.
Möhlau u. *Schmakenberg*, Verbleien 82.
Möller, Lithographiestein 195.
Möller, Karl, Gas- und Dampffilter 531.
Möllmann, s. *Kissing & Möllmann*.
Mörner, Pilze 417.
Molisch, Reactionen auf Zucker 296.
Moll, Marie, Fruchtwasser der Stärkefabriken 302.
Molnar, Sandweingärten 310.
Mond, L., Ammoniak aus Retortengasen, Salmiak, Zersetzung mittelst Nickeloxyduls 142.
Monnet, P. & Co., Baumwollfarben 504.
Graf *Montgelas, R.*, Aluminium 59.
Montgomery, W., feuerbeständiger Cement 190.
Moore, E., Wasserstoffgas 120.
Moore, R. W., Färbung der Butter 397.
Morawski, siehe *Stingl, Gruber* und *Morawski*.
Morillet, neue Rebe 310.
Moritz, J., Zusammensetzung der Weine 318.
Mosler, E., Kühlen von Luft 326.
Mosso, Saccharin 447.
Mülhäuser, Resorcin 475.
— Dimethylanilin 476.
— Methylenblau 494.
Müller, Diffusions-Rückstände 271.
Müller, A., Schmiermittel 363.
— Zerstäubungs-Refrigerator 385.
— Schlächtereiblut 426.
— Abwässer 429, 430.
Müller, A., s. *Wagener* und *Müller*.
Müller, E., Reinigen der Maische 341.
Müller, Fritz, continuirliche Presse.
Müller, G., siehe *Klönne* und *Müller*.
Müller jun., Email auf Porcellan 171.
Müller & Decastro, Centrifuge 303.
Müller-Jacobs, A., Gerben mit Sulfoleaten 440.
— benzollösliche Farbstoffe 503.
Müller-Thurgau, Rohrzucker in Kartoffeln 306.
— Weingärung 316.
Munro, J. M., Abwässer 380.
Munro, J. M. H., *Johnson, S. H.*, und *Hutchinson, C. C.*, Reinigung von Abflusswässern 428.
Mylius, E., Mineralwässer 379.
— Jodcholsäure 447.

N.

Napravil, F., und *Herles, F.*, Filtertücher 277.
Nawrocki, s. *Pollak* u. *Nawrocki* 543.
Nef, J., siehe *Koenigs* und *Nef*.
Neilson, A. und *Snodgrass, J.*, Ammoniak 143.
Neuerburg, Amalgamation 68.
Neujean, J., Formen von chemischen Verbindungen 553.
Neumann, C. von, galvanisches Element 541.
Newhall, F. S., Sodarückstand 128.
Newlands, Baryt-Zucker 286.
Nickols u. *Herreshoff*, Gloverturm 108.
Niederstadt, Safran 416.
Niedschlag, Zersetzbarkeit des Rohrzuckers durch alkalische Erden 296.
Nitsch, H., Diffusion des Zuckerrohrs 297.
Nobel, Nitroglycerin und Teeröl, gefahrlose Explosivstoffe 207.
Nötzli, Untersuchung von Gerbstoffen 435.
Noll, W., Abzapfverfahren 329.
Nordenfelt, T., Blutalbumin 506.

Nordenström, spanische Silbererze 63.
Nordling, s. *Eriksson* und *Nordling*.
Nowak, J., Verdampfapparat 280.
Nugues, A., Vivien, A. und *Roettger, E.*, Zuckergewinnung 285.
Graf *de Nydprück, V. C.*, Gerbverfahren 441.

O.

Oberhaensly, s. *Diem & Oberhaensly*.
Obernetter, farbenempfindliche Gelatineplatten 518.
Oeberg, O. F., Filterkörper 373 429.
Oesterreichische Anilinfabrik Strakosch & Co. und *C. O. Weber*, Fluoraluminium 157.
Ohle, Trockeneinrichtung 180.
Oldenstjerna, Martinprocess 36.
Olschewsky, Temperaturbestimmung 183.
Olszewsky, siehe *von Benardos* und *Olszewsky*.
Omholt, Leichtmetalle 55.
Oppelt, E., Auspressen von Oel etc. 353.
Oppermann, Ziehen von Glascylindern 164.
Ormerod und *Horne*, Leuchtender Cement 188.
— Cementsteine 195.
Osann, B., Soda in Kugelform 33, 127.
Otto & Co., Vergolden 70.
Otto, C., Coksöfen 246.
Otto C. & Co. und *die Bergwerks-Gesellschaft Hibernia* und *Shamrock*, Bienenkorböfen für Regenerativfeuerung 247.
Oxland, R., Pyritofen 107.

P.

Packard, Zerkleinerungs-Apparat 525.
Pätsch, Steingut mit Aventuringlasur 172.
Paillard, Palladium-Legirung 100.
Palmer, photographische Trockenplatten 519.
Panajotow, G., Dimethylchinaldin 454.
Papperitz, R., Ventilation an Malzdarren 324.
Parnell, E. W. und *Simpson, J.*, Schwefel 104.
— Trennung des Schwefelwasserstoffs vom Stickstoff 115.
— Kohlensäure 117.
— Chlorammonium 127.
Pattinson, J., Chlorkalk 102.
Pattinson, H. L., Barium- und Strontiumhydroxyd 148.
Pearce, Verdampfen durch Reibung 531.
Pébal, Nickel und Kohlenstoff 97.
Pechiney, A. R., Ofen 259.
Peetz, siehe *Lürmann* und *Peetz*.
Peipe, A., Ziegelbrennofen 184.
Pergande, E., Schmiedefeuer 39.
Perret, M., Freifallröstofen 108.
Perry, Goldfällung 65.
Petermann, Topinambur 336.
Peters, Bührer'scher Kammerofen 183.
Peters, A., Backpulver 407.
Peters, J. J. W., Presshefe 347.
Petri, R. J., grüne Phenolfarbstoffe 482.
Petrowitsch, M., Brunnenwässer 376.
Pfeiffer, G., Pyridinbasen 451.
Pflücke, und *Hahn*, Gaswascher 226.
Pharmacopöe Commission, Prüfung des gelben Wachses 356.
Phillips, Jod und Brom 104.
— Bestimmung von Aetznatron 129.
Piat, Herstellung von Gussformen 38.
Piceni, siehe *Leblois, Piceni & Co.*
Pichard, Wein aus Sorghum 298.
Pick, Schäumen des Zuckersaftes 279.
Pickard, Negativpapier 519.
Picq, Camera 521.
Piedboeuf, Davans & Co., Dampfkesselblech-Festigkeitsproben 15.
Pieper, C., Winderhitzungsofen 27.
— Kochen von Kartoffeln etc. 336.
Pietsch, Photogrammetrie 524.
Pillifoyt, siehe *Speyser* und *Pillifoyt*.
Pintsch, J., Gasdruck-Regulator 235.
Pionchon, spec. Wärme des Eisens 13.
Plagge, Filter 372.
v. Planta, A., Honig 409.
Platt, siehe *Tweddell, Platt & Fielding*.
Plattner, Entsilbern des Werkbleies 81.
Platz, B., Saigerungserscheinungen beim Eisen 11.
Plöchl, J., Pyridinderivate 450.
Plugge, P. C., Opiumbasen 457.
Pohl, Dünndarmkapseln 404.
Poleck, Mineralwasser, 369, 371.
Pollak und *Wehr*, galvan. Regenerativ-Element 542.
Pollak und *G. W. von Naurocki*, galvanisches Element 543.
Polstorff, K., Oxydimorphin 457.
Pooley, Waage 549.
Porter, L., Glycerin 358.
Poulsen, S. V., siehe *Holm* und *Poulsen*.

Prat, P., Gaserzeugungsapparat 545.
Pratt, Vergolden von Glas 167.
Price, T., Neutralisation der Dämpfe von Sprengstoffen 207.
Prigge und *Heuschkel*, Objectiv-Verschluss 523.
Primary Battery Company, Elektroden 544.
Printz jr., G., Drahtreinigung 45.
Přiwoznik, Phosphorkupfer 78.
Proessdorf & Koch, Thermometer 539.
Proskowetz, Samenrüben 267.
Przìwoznik, Roheisen 28.
Püttmann, E, s. *Fliegel* u. *Püttmann*.
Pufahl, Bestimmung des Goldes 60.
Pumariega, metallisirtes Garn 509.
Putz, Graphit 175.
Puvrez, Filterpressen 275.

Q.

Quaglio, J., Comprimirung der Kohle zur Vercokung 244.
— Wasserverschluss-Ventil für Coksöfen 245.
Quast, S., Ziegelpresse 177.
Quatram, siehe *Büldge*, *Hildebrandt* und *Quatram*.
Quester, Walzen-Thonröhrenpressen 180.
Quimby, Knochenkohlefilter 277.

R.

Rabitz, Trommelfilter 526.
Rachholz, Wassergas 257.
Raden, Milchvers.-Anst., Milchuntersuchung 388.
Radot, R., Baryt und Strontian 148.
Rammelsberg, C., Zusammensetzung der Hochofenschlacken 28.
Rammelsberg, galvanische Tropfbatterie 542.
Ramsay, W., s. *Williams* u. *Ramsay*.
Ransome, F., Cement 187.
Rasch, W., Rebencultur 311.
Raschig, P., Hydroxylamin 121.
Rathay, E., Peronospora 314.
Rawson, C., Indigogewinnung 465.
Raynaud, T., Natriumthiosulfat 131.
Redl, F., Schmieröle 217.
— Raffinirmethode für Ozokerit u. dgl. 237.
Redwood, J. J., Einwirkung der Oele auf Metalle 362.
Redwood und *Abel*, Erdöllampen 215.
Reese, Fr., Maschine zum Heben, Filtriren etc. 530.
Regi, J. B. und *Folie-Desjardins, C.*, Schwefelkohlenstoff 115.
Reichardt, Salpetersäure-Bestimmung 376.
Reiniger, Chromsäure-Element 543.
Reinitzer, Mattätzung des Glases 160.
Reinke, Lackiren der Gärbottiche 342.
— Benedictiner-Liqueur 344.
Reinsch, P. F., Gerbverfahren 441.
Reiss, W., Windform für Schmiedefeuer 40.
Reitlechner, Weinuntersuchung 318.
Remaury, siehe *Valton* und *Remaury*.
Remmers und *Williamson*, Braunkohlen-Schiesspulver 198.
Remy und *Erhart*, Anthracen 476.
Réotor, s. *Fischer* und *Réotor* 540.
Repanno Chemical Company, Atlas-Pulver 208.
Reuland, Temperaturmesser 539.
Reuss, P., Rübenprobestecher 291.
v. Reydt, C., Aufbereitung von Silbererzen 63.
Richards, siehe *Weild* und *Richards*.
Richardson, C., Whisky 410.
Richter, Gasentwickelungsapparat 547.
Richter, K., Retorte zur Oelgaserzeugung 231.
Richter und *Schmidt*, Camera 521.
Riebeck'sche *Montanwerke*, leichte Kohlenwasserstoffe aus Paraffinölen, Rohpretroleum u. s. w. 216.
— Braunkohlenteeröle 243.
Rieck, O., Oelreinigungsapparat 366.
Riedel, O., s. *Wolffhügel* und *Riedel*.
Riemann, Schwefelkiesabbrände 22, 107.
Riemer, phosphorreiche Kügelchen im Roheisen 11.
van Riemsdijk, Platinprobe 100.
Rieth, Glas der Libellen 160.
du Rietz, J. A., Verzinken von Eisenblechen 44.
Rindell, Stickstoffbestimmung 431.
Ris, C., Phenazin 474.
Ris, siehe *Mery* und *Ris*.
Ritter und *Kellner*, Sulfitstoff 513.
Ritter, Eugen Baron und *K. Kellner*, Verbleien von Kesselwänden 532.
Robinson, Alaun 156.
Rode, Th., Entphosphorung 33/34.
Röchling, Gebr., Coksofentüren 244.
— Coksöfen 245, 246.

Rödel, *P.*, Kühlapparat 327.
Röder, *F.*, Bierkühler 325.
Röse, *B.*, Analyse der Fette 404.
Rösicke, Luftzuführung am Roste 262.
Roesing, Destillation des Zinkschaumes 68.
— Entzinkung des Reichschaumes 69.
— Elektricitätsleitung in geschmolzenen Legirungen 82.
Röttger, Untersuchung d. Pfeffers 414.
Roettger, *E.*, siehe *Nugues*, *Vivien* und *Roettger*.
Rogers, Alkalimetalle 55.
Rohart, *F.*, Seife 359.
Rohrmann, s. *Lunge* u. *Rohrmann*.
Rohrmann, *L.*, und *Max Hiller*, Absorptionsapparat 532.
Roques, *X.*, Kirschwasser 411.
Rose, siehe *Clute*, *Rose* und *Aubery*.
Rosen, *A. R.*, Conservirung von Nahrungsmitteln 418.
Rosenberg, *B.*, Flusswasser 368.
Rosenberg, *J.*, s. *Lunge* u. *Rosenberg*.
Rosenbladt, Palladium, Bestimmung 100.
Roser, *W.*, Pyridincarbonsäuren 451.
— Dinitrodibenzyl 477.
Roser, *W.*, siehe *Howard* und *Roser*.
Roth, *C.*, Sprengstoff Roburit 208.
Rothe, Centrifuge 537.
Rotten, Strontiumcarbonat 151.
— Diastasereiches Malz 322.
Rotten, *M. M.*, Trockenelement 543.
Rowell, siehe *Brock* und *Rowell*.
Rudel, Zellstoffkocher 513.
Rudnew, *W.*, Holzessigsäure 445.
Ruffin, s. *Bang* und *Ruffin*.
Ruhemann, Citrazinsäure 450.
Russel, Laugerei von Silbererzen 64.
van Ruymbeke, *J.*, Gaswasser 228.
von Rziha, *F.*, mechanische Arbeit der Sprengstoffe 213.

S.

Saare, Schüttelsiebe der Stärkefabrikation 303.
— Stärkefabrikation, Pülpe als Brennmaterial 304.
Sachs, Zinkofenmuffeln 88.
Sack, *H.*, Universalwalzwerk 41.
Sahlfeld, *F.*, Rectificator für Fettsäuren 356.
Salamon, siehe *Hood* und *Salamon*.
Salkowski, *E.*, Abwässer 379.
Saltery, *J. J.*, Erzbrikets 36.
Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Verdampfpfannen der Chlorkaliumfabrikation 134.
— Magnesia aus Chlormagnesium 152.
Sandberg, *C. P.*, Stahlschienen 42.
Sappey, galvanische Batterie 542.
Sartori, *G.*, Fettbestimmung 389.
Sasse, *E.*, Sprengkraft des Schiesspulvers 199.
Sauer, *O.*, Palmöl-Firniss 362.
Saytzeff, *A.*, Dioxystearinsäure 358.
Schaal, *E.*, Terpentin 360.
— Harzsäureester 362.
Schaar, *P.*, Lagerkeller 327.
Schaarwächter, *H.*, Pasteurisirapparat 329.
Schaedler, Weichparaffine, spec. Gew. 355.
— Sesamöl 405.
Schaefer, Malzdarre 323.
Schäffer & Budenberg, Thermometer 538.
Schäffler, *C. F. H.*, Maischen des Hefengutes 326.
Schanschieff, Erregungsflüssigkeit 543.
Scheffer, *E.*, Kunstbutter 398.
Scheibler, *C.*, Entphosphorung 33.
— Auslaugen von Rüben 270.
Scheidel, *A.*, Orthonitroamidoparamethoxylbenzol 455.
Schelenz, Eis 380.
Scheller, s. *Bodenbender* und *Scheller*.
Scherer, Rotationsapparat zum Auftragen lichtempfindlicher Schichten 518.
Scherrer, Verblendsteine 176.
Schiele, *S.*, Aufbesserungsstoffe für Leuchtgas 221.
Schierholz, *A.*, Formen keramischer Geräte 173.
Schiller, *R.*, Ammoniak aus Elutionslauge etc. 143.
Schiltz, *M. V.*, Kalibriren von Glascylindern 165.
Schimoyama, *Yunichiro*, Klebreis 408.
Schlegel, *T.*, Gas- Kammeröfen 185.
Schlickeysen, *C.*, Maschinenziegelei 177.
Schliephacke, Reduction von Schwefelkupfer 76.
v., Schlicht, Camera 521.
Schlösing, *T.*, Ammoniaksodaverfahren 127.
Schlösser und *Ernst*, Flugstaub 89.

Schloesser und *Hamkop*, Blei in Zinkplatten 84.
Schlotterhose, *A.*, schmiedeeiserne Rohre 43.
Schlotterhoss, Exponirautomat 521.
Schmalz, Gasabsperrvorrichtung 228.
Schmelzer, Ziegelschneideapparate 177.
Schmid, *J.*, Fisetholz 465.
Schmid, *J.*, siehe *Lunge* und *Schmid*.
Schmidhammer, Erzreduction 37.
Schmidt, Suckow'sche Rübenmühle 292.
Schmidt, *C.*, Undichtigkeitsprüfer 229.
Schmidt, *E*, Berberin 460.
Schmidt, Ammoniak-Eismaschine 383.
Schmidt, *R. E.*, s. *Lunge* und *Schmidt*.
Schmidt, siehe *Richter* und *Schmidt*.
Schmidt und *Haensch*, Rüben-Polarisations-Instrument 293.
Schmidth, Schlämmeinrichtung 169.
Schmidthorn und *Jarves*, Kaliumsulfat 136.
Schmieder, siehe *Kaiser* u. *Schmieder*.
Schnakenberg, siehe *Möhlau* und *Schnakenberg*.
Schneider, *L.*, Phosphor im Roheisen 10.
— Fällung der Phosphorsäure 20.
Schöffel und *Donath*, Manganbestimmung 19. 98.
Schönemann, Zink-Kohleelement 540.
Schönjahn, s. *Coldewe & Schönjahn*.
Schoenweg, *H.*, Sprengstoff 210.
Scholvien, Kohlensäure-Entwickler 548.
Schranz, *W.*, Sectorator 188.
Schreib, *H.*, Ammoniaksoda 126.
Schroeder, Gerbstoffbestimmung 436.
Schroeder, s. *Hänisch* und *Schroeder*.
Schröer, *H.*, Gasbrenner 233.
Schroer, *C. E.*, Fettsäure aus Abwässern 358.
Schröter, *O.*, Reinigung von Kesselwasser 374.
Schröter, *R.*, Ichthyolsulfosäure 468.
Schroll, Austrocknen der Lohe 442.
Schütze, *R.*, Sauerwasser der Stärkefabrik 305.
Schulte, *A.*, Gemüseconserven 418.
Schultz, *G.*, siehe *Bender* und *Schultz*.
Schultze, *E.*, Schiesspulver 209.
Schulze, *A.*, Eismaschine 383.
Schulze, *E.*, s. *Benecke* und *Schulze*.
Schulze & Co., Färbeapparat 507.
Schulze-Berge, Schwefelsäure-Anhydrid 115.
Schuman, *J. C.*, Maisdämpfen 308.
— Trocknen von Stärke, Maisgrützen, Desintegrator 309.
Schwalb, *J.*, Malztreber-Trockenapparat 332.
Schwartz, Phosphorkupfer 78.
Schwarz, Darstellung von Wasserstoff und Kohlenoxyd 120.
— Zusammensetzung von Gläsern 159.
Schweissinger, *O.* und *Marzahn*, *R.*, Fettbestimmung 404.
Schweitzer, *H.*, siehe *Bernthsen* und *Schweitzer*.
Schwenger's Söhne, Melasse-Entzuckerungsverfahren 285.
Scolik, siehe *Mallmann* und *Scolik* 517.
Scott, Goldgewinnung 66.
Seabury, Vulcanisiren von Gummi 361.
Seger, Löthain-Meissener Thone 168.
— persische Fayencen 170.
— Normalkegel für Temperatur-Bestimmung 181.
Seibel, *A.*, Perubalsam 354.
Seiberlich, *A.* und *Trampendach*, *A.*, krystallisirter Traubenzucker 306.
Sell, spec. Gew. des Butterfettes 395.
Sellon, Löten von Aluminium 60.
Selwyn, Feuerungsanlage 261.
Semper, poröser Alaun 156.
Servais, *E.* und *Lezius*, Frischen des Gusseisens 39.
Setterwall, Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 16.
— Manganbestimmung 19.
Shearer, *A.*, siehe *Giles* und *Shearer*.
Shedlock, Reductionsofen 76.
Shirley, *S.*, farbiges Glas 167.
Siebenpfeiffer, Gold- und Silberwaaren 70.
Siemens, *F.*, directe Flusseisendarstellung 37.
— Tiegel-, Schmelz- und Glühofen 259.
— Ofenfutter 262.
Siemens, *F. & Co.*, Gasdruck-Regulator 235.
Siepermann, *W.*, cyansaure und Cyan-Alkalien 137.
Silber, *P.*, siehe *Ciamician* und *Silber*.
Simand und *Weiss*, Gerbstoffbestimmung 434.
Simoneil & Chaumois, amerikanische Gold- und Silbergewinnung 65.
Simpson, *J.*, s. *Parnell* und *Simpson*.
Skalweit, *J.*, spec. Gewicht des Butterfettes 396.

Smith, Blechröhren 43.
Smith, W., Sodaverfahren 125.
Smith-Casson, Gaserzeugerofen 40.
Smithson, S., Färbeapparat 507.
Smolik, Malzdarre 324.
Snodgrass, s. *Neilson* und *Snodgrass*.
Société anonyme des appareils Clapp & Griffith, Ziegel aus reinem Kalk 32.
Société anonyme de raffinage special des Melasses, Verarbeitung von Grünsyrup 283.
Société anonyme du compresseur Jourdan, Oelpresse 352.
Société Appert frères, durchlöcherte Glasscheiben 164.
Sohnke, J., Mikroorganismen in kohlensäurehaltigen Wässern 379.
Soltsien, P., Brod aus Lupinen 407.
— Cacaostärke 413.
Solvay, E., Kaliphosphate 139.
Sonnet, W., Cement 187.
Sorby, Mikroskopie des Eisens 7.
Sostmann, Melasseentzuckerung durch Baryt 286.
Soxhlet, F. und *Henkel, T.*, Säuregehalt der Milch 391.
Soyer, J. B., Getreideprüfer 406.
Spandau, E., Probenehmer für Flüssigkeiten 553.
— Rieselcondensator 534.
Spence, J. B., Zinksulfid 463.
Speyser, A. und *Pillifoyt, L.*, Kalkcement 188.
Spitta sen., Apparat zur Bewegung von Flüssigkeiten für Gerbereizwecke 439.
Spohr, J., Rübenpreise 290.
Sporny und *Zarski*, Dachdeckungsmaterial 196.
Sprengel, H., Bleikammerprocess 109.
Sprenger, Bestimmung des C im Eisen und Stahl 17.
— Schwefelbestimmung 21.
Springer, Papierzeugkocher 514.
Springer & Co., Porcellankügelchen 173.
Staaden, schwefelsaures Manganoxydul 98.
Stamme & Co., Briquetirverfahren 242.
Stammer, Chilisalpeter beim Rübenbau 267.
Stanford, Gelatine 444.
Stas, J. S., Bromwasserstoff 103.
Stauffert, L., Rührgerät für Lagerfässer 328.
Steger, Zinkerz-Röstung 86.
— Zinkhüttenprocess 90.
von Stein, Blutdünger 426.
von Steinaecker, B., Heiz- und Leuchtgas 256.
Steinau, R., Thonstrangpresse 178.
Stepanow, Zinkelektroden 544.
Stercken, W., Weissblechfabrikation 46.
Sternberg, Steffen's Ausscheidungsverfahren 283.
Steuffer, K. H., Dünger für Rebgärten 310.
Stevenson, Reversir-Walzenzugmaschine 42.
Stier, H., Vercokungsverfahren 245.
Stingl, Gruber und *Morawski*, Sojabohne 336.
Stirn, Detectiv-Camera 522.
Stoehr. C., Strychnin 458.
Stoff, G., Reinigung von Kesselwasser 374.
Stolba, F., Flusswasser 368.
— Mineralwasser 370.
Stollwerk, Gebr., Kühlapparat für Chocolade 413.
Stone, C., Spiegeleisen aus den Rückständen der Frankliniterze 26, 88.
Strache, H., siehe *Weidel* und *Strache*.
Strasser, M., Klebmittel 445.
Strick, Bestimmung des Siliciums im Eisen 18.
Striedbeck, Emulsionsnegative 519.
Strohmer, F., Paprika 415.
Stutzer, Maltose 306.
Suchomel, J., Saftreinigung mit saurer, schwefligsaurer Thonerde 272.
Suida, siehe *Liechti* und *Suida*.
Suter, Rapid-Applanat 520.

T.

Tafel, primäre aromatische Amine 468.
Tamine und *de Cuyper*, Zinnsalze 94.
Tate, Redondaphosphat 420.
Tatlock, Bestimmung des Eisens im Aluminiumsulfat 156.
Tellier, C., Vergasen von Brennmaterial 250.
Terreil, Flecken auf weissgarem Leder 439.
Theisen, Condensations- und Kühlapparat 340.
— Trockenapparat 526.
— Condensationsapparat 535.
Thiollier, Zinngewinnung 92.
Thomlinson, J., Cement 190.

Thompson, Alkalimetalle 55.
Thompson, H., Feuerungsanlage 262.
Thomson, Bestimmung des Aluminiums und Eisens 431.
Thomson, W., Kautschuk 362.
Thowless, Löten von Aluminium 60.
Thusius, P., Glasmacherschere 161.
— Pressen von Flaschenköpfen 162.
Thyssen & Co., Coksofentür 244.
Tietjens, Wasser in Schächten 134.
Tietz, H., Schwemm- und Transportvorrichtung für Rüben 269.
Tollens, s. *Bauer*, *Haedicke* u. *Tollens*.
Tomlinson, W., Winderhitzer 27.
Graf *de la Tour, T.*, Peronospora 314.
Trachsel, E. J., Strontium- und Bariumhydrat 148/149.
Traill, W., Zerreissen von Kesselblech 14.
Trampendach, A., siehe *Seiberlich* und *Trampendach*.
Trasenster, B, Triowalzwerk 42.
Trassl, Glasperlen 164.
Traube & Bodländer, Fusel im Branntwein 345.
— Fuselgehalt der Spirituosen 411.
— Eiweisskörper, Leim und Peptone 443.
Trobach, K., Entwässerung von Rübenschnitzeln 270.
Troilius, Entphosphorung des Roheisens 29.
Trompler, Berieselungskühler 325.
Tscheuschner, E., Entphosphorung des Luppeneisens 30.
Tschirsch, A., Eichelcacao 413.
Tummer, s. *Gebauer* und *Tummer*.
Turner, Silicium im Roheisen 9.
Turpin, E., Melinit 203.
Tweddell, Platt & Fielding, Schmiedepresse 40.
Twynam, T., Entphosphorung 29.
— Alkaliphosphate 138. 424.

U.

Ubertin, J., Holzzellstoff 512.
Uhland, W. H., Reibe für Kartoffeln, Mühle für Mais u. dergl. 301.
— Centrifuge 302.
— Entkeimungsapparat 337.
Ulsch, Fäcalguano 429.
Ulzer, F., Analyse der Fette 405.
Unger, Nelken 416.
Upward, Bestimmung von Aetznatron 130.

V.

Väring, Verschlussvorrichtung für Cameras 523.
Valton und *Remaury*, Neutraler Process 35.
Veith, A., Sorghum-Zucker 298.
Venuleth und *Ellenberger*, Maisch- und Kühlapparat 340.
Verein chemischer Fabriken Mannheim, Zinnchlorür 94.
Vezin, O., Eismaschine 381.
Vial, Gummi 502.
Vieille-Montagne, Röstofen 107.
Vieth, Ausfrieren der Milch 386.
— Butter 394.
— Käsesorten 400.
Virchow, C., Kunstbutter 396.
Vitali, Jod aus Varech 103.
Vivien, A., siehe *Nugues*, *Vivien* und *Roettger*.
Vizern, M., Schwefelsäure in Essig 418.
v. Vloten, Holzkohle und Coks im Hochofenbetrieb 22.
Vogel, H. W., lichtempfindliche Farbstoffe 517.
— Eosinsilber 518.
Vogel, F., Fettbeize 45.
Vogel, M. B., oxalsaure Antimonoxydbeize 505.
Vogt, Silberhütte in Kongsberg 63.
Vogt, A., Schwefel und Magnesia 104.
— Magnesia aus Chlormagnesium 153.
Voland, siehe *Depoully* und *Garnier & Voland*.
Vosmaer, A., Rostbeseitigung 46.
de Vry, E., Chinaalkaloide 457.

W.

Wackenroder, Strontiumcarbonat 149.
— Barium- und Strontiumchlorid 150.
Wächter, H., Bleichbad 503.
Wagemann, Goldamalgamation 67.
Wagener, H. und *Müller, A.*, städtische Abwässer 379. 427.
Wagner, E., Filterpresse 528.
Wagner, P., Thomasschlacke 421.
Waite, C. N., Antimonbeize 505.
Walbrecht, Thermo-Element 545.
Walch, Apparat zum Auslegen, Zählen und Einschachteln von Zündhölzern 214.
Waldbaur, Schleudermaschine 509.
Walker, W. T., Gasretorten-Deckel 224.
Walkhoff, L., Beutelfilter 274.

Walrand, Ch., basischer Flammofenprocess 35.
Walsh, E., Profil des Hochofens 23.
— Walzen von Tafelglas 161.
Walter, Milchgärprobe 391.
Walter. J., Jaune soleil 486.
Walther, A., Gefrierzellen 384.
Walton, Garkupfer 77.
— Ziegelpresse 177.
Wanklyn, Mineralwasser 104. 370.
Wassermann, Hüttenrauch 108.
Waters, E. E., Albuminersatz 445.
Watson, Ingwer 416.
Watson, G., Antimonchloridbeize 505.
Weber, C. O., siehe *Oesterreichische Anilinfabrik.*
Webster, Flussmittel für metallurgische Zwecke 76.
Wedding, Mikrostructur des Eisens 5.
— Mikrostructur des Stahls 7.
— Phosphorbestimmung 21.
Weeren, Gewinnung von Schwefel und Silicaten 105.
Wehr, siehe *Pollak* und *Wehr.*
Weickel, künstliche Steine 196.
Weidel, H. und *Strache, H.*, Dichinolin 453.
Weidtmann, J., Blechwalzwerk 43.
Weigert, L., Weingärung 316.
Weigmann, H., Essig 417.
Weil, Schwefelbestimmung 106.
Weild, E. und *Richards*, Auftragen farbiger Streifen auf Gewebe 508.
Weinig, P., Malzdarre 323.
Weiske, H., Stickstoffbestimmung 391.
Weiss, siehe *Simand* und *Weiss.*
Weiss, R., bleichende Thonerdeverbindungen 102.
Wender, Kunstpfeffer 415.
von Wendland, M., Patronenhülsen aus Schiessbaumwolle 206.
— Masse aus zerkleinertem Torf 240.
Wendt, G., grüne Farbe 462.
Wendtland. A., Strontian 151.
Wepner, s. *Hartung* und *Wepner.*
Wernicke, A., Malzkeimapparat 322.
Westerlund, Diamantkohle 343.
Westmoreland, Bestimmung des Kupfers 71.
Wey, O., Magnesiumlampe 239.
Weyl, T., Fleischpepton 403.
Weymar, A., Läuter-Apparat 328.
Weyr, Ausscheidungs-Verfahren 284.
Wiborgh, J. G., Vorrichtung zum Begichten des Hochofens 24.
Wiesebrock, Trockencylinder 305.
Wiesner, Vergilben des Papieres 511.
— Papierstuck 516.
Wigg, C., Sodarückstände und Kupferfabrikation 128.
Wiggin und *Johnstone*, Nickel und Kobalt 96.
Wilbuszewitcz, V., Gerbsäuren 433.
Wiley, Diffusion des Zuckerrohres 297.
Wiley, H. W., Kumys 392.
Will, W., siehe *Freund* und *Will.*
Williams, siehe *Kayser. Young* und *Williams.*
Williams, K. J., und *Ramsay, W.*, Sauerstoffbestimmung 376.
Williamson, siehe *Remmers* und *Williamson.*
Willm, E., Mineralwasser 370.
Windhausen, Kälteerzeugungsmaschine 382.
Windisch, Aldehyd im Spiritus 344.
Winkler, C., Chlordarstellung 103.
Wirth & Co., Trockenapparat für Schlempe 345.
Wirth & Dietrich, Fassfüllapparat 330.
Withöft, vulcanisirter Kautschuk 361.
Witt, O. N., α-Naphtylamin 471.
— Toluidine und Xylidine 472.
— Eurhodol 493.
Wittelshöfer, Schlempe 345.
Wöhler, A., Schlagprobe bei Prüfung des Eisens 15.
Wolf, Bestimmung des Invertzuckers 295.
Wolff, Klären von Schmutzwässern 427.
Wolff, J. L., Fettsäuren 446.
Wolff, W., Nähnadeln 45.
Wolffhügel. G., Keimgehalt von Trinkwasser 371.
Wolffhügel, G. und *Riedel, O.*, Bacterien im Wasser 375.
Woll, Butteruntersuchung 397.
— Kunstbutter 398.
Wolters, J., Schweissofenschlacken zur Erzgattirung 26.
Wren, Ammoniak aus Gaswasser 142.
Wülfing, A., Orthotoluidin 469.
Wüst, wetterbeständige Farben 464.
Wüstenbery, W., Rahm 393.
Wulff, L., Krystallisations-Verfahren 553.
Wunderlich, Säulenbatterie 545.
Wurster, Vergilben des Papieres 511.
Wyatt, F., Whisky 410.
— Kaffee 412.

Y.

Young, *W. C.*, Alaun im Brod 407.
Young, s. *Kayser*, *Young* u. *Williams*.

Z.

Zahn, *F.*, Gaserzeuger 250.
— Rostbalken 258.
Zalozsiecki, Leuchtkraft von Erdöl 218.
Zambelli, Nitrite in Wasser 376.
Zanger, Phosphorographie 524.
Zarski, siehe *Sporny* und *Zarski*.
Zedler, siehe *Kleist* und *Zedler*
Zeitzer Eisengiesserei und *Maschinenbau-Actien-Gesellschaft*, Jalousietüren an Dampftelleröfen, Rührwerke für Braunkohlentrockenapparate 240.
— Braunkohle-Trockenöfen 241.
Zeitzer Eisengiesserei und *Maschinenbau-Actien-Gesellschaft*, Schneckenpresse 241.
— Mischcylinder 242.
Zernikow, Kunststein 154.
Ziegler, *E.*, Catechu 465.
Zimmermann, Schmelztiegel 176.
Zimmermann, *J.*, siehe *Dennstedt* und *Zimmermann*.
Zipperer, *P.*, Stärkebestimmung 406.
Zschack, *T.*, Blechschaufel für Mälzereien 324.
Zwierzina, siehe *Koffler* u. *Zwierzina*.
Zwillinger, *A.*, Verkohlen von Melassenschlempe 283.
Zyromski, Ofenmaterial aus Magnesia 34.

SACHREGISTER.

A.

Abfallsäure der Steinkohlenteerreinigung 466.
Abfallstoffe 427.
Abflusswässer 357. 379.
Abraumsalze, Statistik 141.
Absorptionsapparate 532.
Abstellapparat 276.
Abwässerreinigung 288. 427.
Abzapfverfahren 329.
Acetessigsäureanilid 449.
Aetznatron 129.
Alaun 156.
Alaun, Statistik 158.
Alaun im Mehle 406.
Albuminersatz 445.
Aldehyd im Spiritus 344.
Alizarin 499.
Alizarinöl 506.
Alkalicarbonat, Nachweis 130.
Alkaliferrit 428.
Alkalihaloide und Silicate 103.
Alkalimetalle 54.
Alkaliphosphate 138. 424.
Alkaloide 448.
Alkohol-Rectificator 319.
Alkyldiamidothioketone 480.
Aluminium 56. 60. 431.
Aluminium, Statistik 97.
Aluminiumchlorid 59.
Aluminiumnatriumfluorid 59.
Aluminiumsulfat 155.
Aluminiumzinnlegirung 60.
Amalgamation 67.
Amine 468.
Ammoniak 141.
Ammoniak, schwefelsaures 425.
Ammoniak-Eismaschine 383.
Ammoniaksalze, Statistik 145.
Ammoniak-Seife 359.
Ammoniaksoda 126.
Ammoniumbicarbonat 126.
Ammoniumchromat 135. 145.
Ammoniumsulfat 141.
Ammoniumthiosulfat 145.
Anilinfarben, Statistik 501.
Anthracen 477.
Anthracenbraun 487.
Anthracitcoks 249.
Antimon 92. 99.
Antimonfarbe 463.
Antimonoxyd 99.
Antipyrin 450.
Apparat zur Bewegung von Flüssigkeiten für Gerbereizwecke 439.
Appretur 509.
Aristo-Papier 519.
Arsen 21. 99.
Arseniksäure 99.
Asbestfilter 373.
Asbestmikromembrane 429.
Aseptol 432.
Asphalt 197.
Asphalt, Statistik 265.
Atlas-Pulver 208.
Aufbereitung von Silbererzen 63.
Auramine 479.
Ausfugen undichter Coksofenkammern 244.
Ausgleichgefäss an Schwefelsäure-Concentratoren 112.
Ausscheidungsverfahren 283.
Auswaschen von gemischten Erzen 65.
Aventuringlasur 172.
Azalin 517.
Azofarbstoffe 483. 504.
Azophosphine 491.

B.

Backpulver 407.
Bacterien im Wasser 375.
Bakuol 216.
Bariumchlorid 150.
Bariumsaccharat 149.
Bariumsuperoxyd 145.
Baryt 145. 147. 285.
Basischer Bessemerprocess 32.
Beizen, antimonhaltige 505.
Beizflüssigkeit der Weissblechfabrikation 94.
Benedictiner-Liqueur 344.
Bengalin 202.
Benzidinazofarbstoffe, gemischte 484.
Benzidinmonosulfosäure 484.
Benzolkohlenwasserstoffe 243.
Benzophenon-Farbstoffe 479.
Berberisalkaloide 460.
Berieselungskühler 325. 340.
Bessemer-Apparate 5.
Bessemerprocess 30.
Beutelfilter 274.
Bienenkorböfen 247.
Bier 320.
Bier, Statistik 333.
Bier, Untersuchung 330.
Bierkühlapparat 325.
Biertreber 332.
Birnenböden 31.
Blaubrüchigkeit des Eisens 13.
Blaudämpfen von Thonwaaren 173.
Bleche, Reinigen derselben 44.
Bleche, Walzen derselben 42.
Blechbüchsen 43.
Blechscheren 43.
Blei 80.
Blei, Statistik 82.
Bleichen 503.
Bleikammerprocess 109.
Bleiröhren für Wasserleitung 372.
Bleiverkleidung von Kochkesseln 82.
Bleiweiss 461.
Blenderöstofen 85.
Blendvorrichtung für Mikroskope 550.
Blutalbumin 506.
Blutdünger 426.
Bottichlack 342.
Branntweinfusel 344.
Braunkohle-Reinigung von Zuckersaft 273.
Braunkohlen, Statistik 265.
Braunkohlenindustrie 240.
Braunkohlenteer 467.
Braunkohlenteeröle 243.
Braunkohle-Trockenöfen 241.
Brauwasser 320.
Brechwerke 169.
Brennmaterial, Nachfüllen in Feuerungen 263.
Brennstoffe 22.
Briquets 242.
Brod, blaues 407.
Brodgärung 407.
Bromsilber-Gelatine-Emulsion 518.
Bromwasserstoff 103.
Bronolith 203.
Bronzen 78.
Brucin 458.
Büffelfleisch-Bisquit 401.
Büffelmilch 387.
Butter 394.
Butter, Färbung ders. 397.
Butteressenz 397.
Buttersäure 446.

C.

Cacao 413.
Cadmium 85.
Calciumphosphat 155.
Camera 520.
Carburirtes Gas 230.
Cardamomen 416.
Carnallit 56.
Catechu 465.
Celluloid 206.
Cellulose 512.
Cement 186.
Cement, Statistik 194.
Cementkunststein 195.
Centrifugalfilterpresse 536.
Centrifuge 302. 303. 536.
Ceresin 238.
Chinaalkaloide 457.
Chinolinbasen 452.
Chinolinrot 498. 517.
Chlor 103.
Chlorammonium 127.
Chloratpulver 200.
Chloriren goldhaltiger Erze 66.
Chlorkalk 102.
Chlormagnesium 153.
Cholin 458.
Chrom, Bestimmung im Eisen 21.
Chromeisen 12.
Chromeisenstein-Ofenfutter 35.
Chrysammin 506.
Citrazinsäure 450.
Cocain 459.
Cocoïnäther 359.

Cohäsionskraft von Flüssigkeiten 552.
Coks 244.
Collodium 519.
Colonnen-Wascher-Scrubber 225.
Compensations-Photometer 550.
Condensationsapparat 535.
Congo-Corinth 488.
Coniin 455.
Conservirung von Flaschenbier 331.
Converter 30.
Cupolöfen 39.
Curare 460.
Cyan-Alkalien 137.

D.

Dachdeckungsmaterial 196.
Dachplatten 46.
Dachziegel 179.
Dampferzeugung mittelst Schlacken 28.
Dampfkessel-Corrosionen 280.
Dampfkessel-Flammrohre 43.
Dampfstralofen 39.
Dampftelleröfen 240.
Darre für Futtermittel 418.
Decken von Zucker-Blöcken 287.
Deltapurpurin 488.
Desinfection 431.
Desintegrator 309. 348.
Destillation der Schlempe etc. 282.
Destillationsapparat für Metalle 88.
Destillirsäule 344.
Detectiv-Camera 522.
Druckplatten 523.
Dextrin 304.
Diamantkohle 343.
Diamidodiphenoläther 485.
Diamidostilbendisulfosäure 486.
Dianisidine 485.
Diastase 337.
Diazonitrobenzol und β-Naphtylaminmonosulfosäure 488.
Dichinolin 453.
Diffusions-Rückstände 271.
Dimethylamidotoluphenazin 492.
Dimethylanilin 476.
Dinaphtazin 493.
Dinaphtol 471.
Dinitrodibenzyl 477.
Diorrexin 203.
Diphenylamin 475.
Diphenylennaphtazinsulfonsäure 493.
Diphenylsulfoxyd 475.
Drahtzieherei 45.
Drehen von Töpferwaaren 174.
Düngemittel 420.
Düngemittel, Statistik 433.
Dünndarmkapseln 404.
Düsen-Scrubber 226.
Düsenstöcke 27.
Dynamite 207.

E.

Ebullioskop 411.
Ecgonin 459.
Edelmetalle, Statistik 71.
Eichelcacao 413.
Eisbereitung 380.
Eisen 5.
Eisen im Alaun 156.
Eisen- und Thonerdebestimmung 16.
Eisen, Mikrostructur desselben 5.
Eisen, schmiedbares 29.
Eisen und Stahl, directe Darstellung 36.
Eisenbleche, Verzinken 44.
Eisenconstructionen 15.
Eisenerze, Statistik 49.
Eisenerzlager 21.
Eisengiessereien, Statistik 51.
Eisenguss, schmiedbarer 15.
Eisenvitriol, Statistik 116.
Eisenzinklegirung 89.
Eiweisskörper 443.
Elektroden 544.
Elektrolyse der Alkalihaloide 55.
Elemente, galvanische 540.
Emailliren 46.
Emulsionen und Trockenplatten 518.
Emulsionsapparat 393.
Entfettungsapparate 354.
Entflammungstemperatur 218.
Entphosphorung 29.
Entphosphorungsschlacken 421.
Entwickler, photographischer 518.
Entzinnung von Weissblechabfällen 94.
Erdöl, Leuchtkraft 218.
Erdölcolorimeter 219.
Erdölkraftmaschinen 217.
Erdöllampen 215.
Erdölquellen 215.
Erze, Statistik 101.
Erzbrikets 36.
Erzgattirung 26.
Essig 417.
Etagenofen 186.
Etagen-Trocken-Apparat 323.
Eurhodol 493.
Explosivstoffe 197.
Exponirautomat 521.
Extractionsapparate 535.

F.

Fäcalguano 429.
Färbeapparate 507.
Farben, Verwendung gesundheitsschädlicher 2.
Farbstoffe, benzollösliche 503.
Farbstoffe, schwefelhaltige 496.
Farbstoffe, sensibilisirende 517.
Farbstoffe, Statistik 501.
Faserstoffe, carbonisirte 429.
Fass-Putzmaschine 328.
Fayence, persische 170.
Fensterglas 161.
Ferrocyankupferammoniak 72.
Festigkeit der Metalle 14.
Fette 352.
Fette, Statistik 366.
Fettbestimmung 389. 404.
Fettsäuren 356.
Feuerungsanlagen 258.
Fichtenloh-Extract 434.
Filter 364. 372. 526.
Filterkohle 343.
Filterpressen 275. 399. 528.
Filtertücher 277.
Filtrirpumpe 527.
Fischfleisch 401.
Fischleim 444.
Fisetholz 465.
Flammofenprocess 36.
Flantschenrohre, Guss derselben 38.
Flaschenfüllapparat 329.
Flaschenköpfe, Pressen derselben 162.
Flecken auf weissgarem Leder 439.
Pleischextracte 402.
Fleischwaaren 401.
Flugstaub 89.
Fluoraluminium 157.
Flusseisendarstellung, directe 37.
Flusseisenwerke, Statistik 52.
Flussmittel für metallurgische Zwecke 76.
Flusswasser 368.
Forcit 210.
Formen chemischer Verbindungen 553.
Formen keramischer Geräte 173.
Formmaschine 38.
Freifallröstofen 108.
Frictionszünder 211.
Fruchtsäfte 410.
Fruchtwasser der Stärkefabriken 302.
Fuchsin 318.
Füllhahn 330.
Füllmasse 279.
Fuselgehalt der Spirituosen 411.
Fuselöl 343.
Fustin 465.
Futtermittel 408.

G.

Gärung 316. 326. 342.
Galactan 298.
Galloflavin 481.
Galmeiröstung 86.
Garkupfer 77.
Garnierit 96.
Gasabsperrvorrichtung 228.
Gasbehälter 228.
Gasbestimmungs-Apparat 548.
Gasbrenner 232.
Gasconsum-Regulator 236.
Gaserzeuger 250.
Gaserzeugerofen 40.
Gaserzeugungsapparate 545.
Gasfang- und Aufgabevorrichtung am Hochofen 24.
Gaskammeröfen 185.
Gasofen 258.
Gasreinigungsmasse 228.
Gasretorten-Deckel 224.
Gasteer als Heizmaterial 225.
Gas- und Dampffilter 531.
Gaswascher 226.
Gaswasser 228.
Gegenstrom-Condensator 280.
Gekrätz, goldhaltiges 61.
Gelatine 444.
Gelbsucht der Reben 314.
Gelose 444.
Geranium 488.
Gerberei 433.
Gerberei, Statistik 443.
Gerbsäure 274.
Gerbstoffe 433.
Gerste 320.
Gerste, Cultur und Beschaffenheit 321.
Gerstenwaschmaschine 322.
Geschützrohre, Zerstörung durch Pulvergase 198.
Gespinnstfasern 502.
Getreideprüfer 406.
Getreidewaschmaschine 338.
Gewebe, wasserdichte 509.
Gewürze 414.
Gichtstaub, zinkhaltiger 29.
Giessen 38.
Glas 158.
Glas, Statistik 167.
Glascylinder 164.
Glashafenofen 158.

Glasmacherschere 161.
Glaspresse 162.
Glasscheiben, durchlöcherte 164.
Glasur 171.
Glaubersalz, Statistik 132.
Gloverturm 108.
Glühkörper 238.
Glycerin 358.
Glycerinester 505.
Gold 60.
Goldamalgamation 67.
Gold- und Silberwaaren 70.
Granulose 304.
Graphit 175. 464.
Graphit, Statistik 265.
Grubengas, Bestimmung 551.
Grüne Farbe 462.
Gummi 502.
Gusseisen, Ausscheidung von phosphorreichen Kügelchen 10.
Gusseisen, Einwirkung von Schwefelsäure und Salzlösungen auf — 13.
Gusseisen, Frischen desselben 39.
Gussformen, Herstellung 38.
Gusspfannen, fahrbare 32.
Guttapercha 362.

H.

Härtebestimmung des Wassers 377.
Härteofen 39.
Hanfölsäure 358.
Harnsäure 447.
Harze 360.
Harze, Statistik 366.
Harzöle 361.
Harzsäureester 362.
Heberwäsche 80.
Hefe 316. 326. 342. 347.
Hefenkühler 347.
Heizgase 249.
Heizstoffe 239.
Hemellithol 473.
Heraklin 203.
Herdfrischerei 29.
Hilfsbelichter 520.
Himbeersaft 410.
Hochdruck-Dämpfer 336.
Hochofen, Begichten desselben 24.
Hochofen ohne Rast 23.
Hochofenschlacken 28.
Hochofenversetzungen 24.
Holländer 514.
Holzessigsäure 445.
Holzkohle 22.
Holzzellstoff 512.
Honig 409.
Hopfen 320.
Hopfendarren 321.
Hüttenrauch 89. 108.
Hydrastin 459.
Hydraulicität der Cemente 193.
Hydrazin 474.
Hydrazoine 474.
Hydroxylamin 121. 210.

I.

Ichthyolsulfosäure 468.
Indigo 465.
Indole, alkylirte 497.
Induline, wasserlösliche 493.
Ingwer 416.
Inoxydiren von Stahl etc.
Insecten, bleifressende 82.
Invertzucker 295. 298.
Isochinolin 453.

J.

Jaune soleil 486.
Jod 103.
Judson-Pulver 209.

K.

Kälteerzeugung 380.
Käse 399.
Käselab 399.
Kaffee 412.
Kaliphosphate 139.
Kalisalze, Statistik 140.
Kalium 54.
Kaliumamid-Schiesspulver 198.
Kaliumbichromat 135.
Kaliumcarbonat 135.
Kaliumchlorat 136.
Kaliumcyanat 137.
Kalium-Magnesiumcarbonat 134.
Kaliumsulfat 136.
Kaliumtartrat 139.
Kalk bei Destillation der Kohle 222.
Kalk, phosphorsaurer 423.
Kalkbrennen 192.
Kalkcement 188.
Kalklöschapparat 153.
Kalkmilch 154.
Kalkphosphate, Constitution ders. 33.
Kalkziegel 32.
Kammeröfen 183.
Kartoffeln 302. 335.
Kaustificirung von Soda 129.
Kautschuk 361.
Kautschuk, Statistik 366.

Kefir 392.
Keimapparat 322.
Kellerwesen 327.
Kerosin 218.
Kesselblech 14.
Kesselwasser 374.
Kiesabbrände 107.
Kieselsäure im Hochofen 28.
Kirschwasser 411.
Klebhirse 408.
Klebmittel 445.
Kleinbessemerei 30.
Kleistertrübung der Biere 331.
Klinker 184.
Knallpräparat 201.
Knallquecksilber 210.
Kobalt 95.
Knochenkohle 277. 294.
Kochsalz 122.
Kochsalz, Statistik 132.
Kohlen, Aufbereitung 240.
Kohle, Comprimirung 244.
Kolenoxyd 119. 250.
Kohlensäure 117. 382.
Kohlenstoff im Eisen und Stahl 8. 16.
Kohlenwasserstoffe 216. 219.
Kohlenwasserstoffe, geschwefelte 467.
Kolkothar 463.
Kornprüfer 324.
Kryolith 159.
Krystalleis 384.
Krystallisations-Verfahren 553.
Kühlapparate 327, 340, 535.
Kühlen von Luft 326.
Küpenblau 505.
Kürbiskernöl 405.
Kugelmühlen 189. 525.
Kuhmilch 342. 386.
Kumys 392.
Kunstbutter 396.
Kunsthonig 409.
Kunstleder 443.
Kunstpfeffer 415.
Kunststein 154.
Kupfer, Bestimmung 71.
Kupfer, Statistik 79.
Kupfer-Bessemer-Process 75.
Kupfererzlagerstätten 72.
Kupferextractionsverfahren 74.
Kupfergewinnung, elektrolytische 75.
Kupfergläser 159.
Kupferlegirungen 78.
Kupferraffination 77.
Kupfer-Reductions- und Schmelzprocess 76.
Kupferröhren 77.
Kupfervitriol, Statistik 116.
Krystallisationshemmung 281.

L.

Labconserve 399.
Lactina 392.
Läuter-Apparat 328.
Lagerkeller 327.
Laktokrit 390.
Lanolin 355.
Laugerei von Silbererzen 64.
Lederbeeren 314.
Legirungen, Elektricitätsleitung 82.
Leim 443.
Leuchtgas 221.
Leuchtgas, Reinigung 226.
Leuchtstoffe 215.
Lichtdrucke, farbige 524.
Lichtempfindlichkeit 517.
Lichtpausapparat 520.
Lithographiestein 195.
Luft, carburirte 230.
Luftdruckhammer 40.
Lupinen 407.
Lutidin 451.
Lutidon 452.

M.

Magnesia 104. 152. 273.
Magnesiasalze, Statistik 140.
Magnesiaziegel 34.
Magnesium 55.
Magnesiumcarbonat 154.
Magnesiumchlorat 136.
Magnesiumlampe 239.
Magnesiumphosphat 424.
Maischen 326. 337.
Maisch-, Misch- und Kühlapparate 339.
Maisgrützen 309.
Maisölkuchen 309.
Maisstärke 308.
Maltose 306.
Mälzerei 322. 337.
Malzkeimapparat 322.
Malztreber-Trockenapparat 332.
Malzwendeapparat 323.
Mangan 97.
Mangan, Bestimmung dess. im Eisen 18.
Manganerzlager 97.
Manganlegirungen 98.
Manganoxydul, schwefelsaures 98.
Margarine 397.
Martinprocess 34.
Massen, plastische 196.

Matta 415.
Mattätzung des Glases 160.
Maueranstrich-Farben 464.
Meerwasser 367.
Mehl 406.
Melasse 281.
Melassen-Entzuckerung 284.
Melinit 203.
Metalloxyde, Reduction 37.
Metallüberzüge 89. 93.
Metaxylidin 473.
Metazinnsäure 156.
Meteorwasser 367.
Methylenblau 494.
Methoxychinoxalin 455.
Mikromembranfilter 373.
Milch 386.
Milch, Säuregehalt 391.
Milchcontrole 388.
Milchpräparate 392.
Milchprüfer 391.
Milchzucker 298.
Mineralöle 220.
Mineralwässer 368. 379.
Mischapparat für Braunkohle 241.
Morphin 457.
Most 315.
Mühle für Mais u. dergl. 301.
Muffelöfen 185.
Muskat 417.

N.

Nahrungsmittel 386. 418.
Nahrungs- und Genussmittel, Statistik 419.
Naphtalin 470.
Naphtanthracen 472.
α-Naphtol 296.
Naphtole und Diazoverbindungen, geschwefelte 489.
Naphtoldisulfosäuren 470.
Naphtolsulfosäuren und Diazoazonaphtalinsulfosäuren 491.
Naphtorubin 488.
Naphtylamine 470.
Natrium 54.
Natriumbicarbonat 127.
Natriumcarbonat 125.
Natriumchromat 135.
Natriumthiosulfat 131.
Natrondampfkessel 130.
Nelken 416.
Nematoden 269.
Neutraler Process 35.
Nickel 95.
Nickel und Kobalt, Trennung 95.
Nickel-Bessemerprocess 96.
Nickeloxydul 142.
Nickelwaaren, Statistik 97.
Nicotin 456.
Nitrification 375.
Nitroamidoparamethoxylbenzol 455.
Nitrocellulose 205.
Nitroglycerin 207.
Nitropulver 202.
Nitroso-β-Naphtol 16. 56. 72. 95.
Normalkegel für Temperatur-Bestimmung 181.
Nucleoproteine 403.
Nudeln, Färben ders. 407.
Nut-sweet-oil 404.
Nutzholz 502.

O.

Objectisch für Mikroskope 550.
Oele, fette 352.
Oele, Raffination 354.
Oele, Statistik 366.
Oele, Verhalten gegen Metalle 363.
Oelgas 231.
Oelpresse 352. 353.
Oelreinigungsapparat 366.
Oelsäure 358. 446.
Oenanthylblau 481.
Ofen zum Erhitzen fester Stoffe ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen 259.
Ofenfutter 262.
Ofenmaterial aus Magnesia 34.
Oleïnsäure 357.
Olivenöle 405.
Opiumbasen 456.
Osmoseverfahren 286.
Oxalsäure 285.
Oxyanthrachinone 499.
Oxylepidin 454.
Ozokerit 237.

P.

Palladium 100.
Panzerplatten-Walzwerk 43.
Papaverin 457.
Papier 510. 515.
Papier, Statistik 516.
Papierpulver 200.
Papierstuck 516.
Papierzeugkocher 514.
Paprika 415.
Paraffin 237.

Paranitrotoluolsulfosäure 487.
Paraphenylendiamin 504.
Paratoluidin 469.
Pasteurisirapparat 329.
Patentgesuche auf Darstellung chemischer Stoffe 1.
Patronenhülsen 206.
Pattinsoniren 81.
Pauspapier 515.
Peptonpräparate 401.
Peronospora 313.
Perubalsam 354.
Petroleum 215.
Petroleum, Statistik 264.
Petroleum-Blasrohr 24.
Pfeffer 414.
Pflanzenfarbstoffe 465.
Phenazin 474.
Phenolfarbstoffe 481.
Phenolsulfosäure 432.
Phenylendiamin und diazotirtes Metanitranilin 490.
Phosphate 420.
Phosphor im Roheisen 10.
Phosphor, Bestimmung desselben im Eisen 19.
Phosphorkupfer 78.
Phosphorographie 524.
Phosphorsäure 20. 34. 122. 423. 430.
Photogrammetrie 524.
Photographie von Eisen Dünnschliffen 7.
Photographie, orthochromatische 516.
Phylloxera 312.
Picolin 452.
Pikratpulver 202.
Pilocarpin 460.
Pilze 417.
Piperidin 456.
Platin 61. 100.
Polarisation 293.
Porcellan 170.
Portland-Cement 191.
Potasche, Statistik 140.
Presshefefabrikation 347.
Pressnusskohle 242.
Probenehmer 553.
Pseudorosaniline 478.
Ptomaine 461.
Puddelprocess 30.
Pülpe als Brennmaterial 304.
Pulver, prismatisches 197.
Puzzolan-Cement 191.
Pyrazolderivate 449.
Pyridinbasen 450.
Pyritofen 107.
Pyrofuscin 442.
Pyrrolderivate 448.

Q.

Quarz, Brennen desselben 168.
Quecksilber 100.
Quecksilber-Luftpumpe 537.
Quecksilber, Statistik 94.
Quirlbottich 303.

R.

Rackarock 201.
Rahm 393.
Rahmen-Filterpressen 276.
Rapid-Aplanat 520.
Rauchverzehrung 261.
Reben 310.
Reblaus 311.
Rectification von Rohspiritus 343.
Redondaphosphat 420.
Reductionsofen, elektrischer 57.
Regenerativ-Element, galvanisches 542.
Regenerativ-Gasheizung 259.
Regenwasser 367.
Reibe für Kartoffeln 301.
Reinigung von Abflusswässern 428.
Resorcin 475.
Resorcinblau 482.
Retortengase, Condensation 142.
Reversir-Walzenzugmaschine 42.
Rieselcondensator 534.
Rillieux's Verdampfverfahren 279.
Ringofen 184.
Roburit 208.
Röstofen 107.
Röstung, chlorirende 64.
Roheisen 21.
Roheisen, Statistik 50.
Rohrzucker, Zersetzbarkeit 296.
Rohsodalaugen 125.
Rohzinn 92.
Rohzucker 287.
Rosaniline 477.
Rosazurin 487.
Rotgerberei 436.
Rüben, Markgehalt 291.
Rübenbau 267.
Rübenmühle 292.
Rüben-Polarisations-Instrument 293.
Rübenschneidemaschine 270.
Rübenschwemme 269.
Rührgerät für Lagerfässer 328.

S.

Saccharin 297. 447.
Saccharomyces 327.
Sägeblätter 43.
Sämischgerberei 439.
Säulenbatterie 545.
Säuren von der Schiesswollbereitung 205.
Säuren, organische 445.
Safran 416.
Safranin 493.
Saftgewinnung 270.
Saigerungserscheinungen beim Eisen 11.
Salicylsäure 317. 419.
Salin-Radirung 166.
Salmiak 142.
Salpeter, Statistik 140.
Salpetersäure 120.
Salzverbrauch 133.
Salzwassermutterlaugen 104.
Samenrüben 267.
Saturation 272.
Sauerwasser 305.
Sauerwurm 313.
Schafmilch 387.
Schäumen des Zuckersaftes 279.
Schaumgärung 343.
Scheidung von Silber und Gold 69.
Schiessbaumwolle 204.
Schiesspulver 197.
Schlacke des basischen Processes 32.
Schlacken vom Bleischmelzprocesse 81.
Schlackencement 28.
Schlächtereiblut 426.
Schlämmapparat 169.
Schlempe 345.
Schlempelaugen 151.
Schmelztiegel 176.
Schmiedefeuer 39.
Schmiedevorrichtungen 40.
Schmiermittel 362.
Schmieröle 217.
Schmutzwässer 427.
Schneckenpresse 241.
Schneideapparat für Dachziegel 179.
Schnitzelmaschine 270.
Schönen der Weine 317.
Schreibpapier, abwaschbares 516.
Schüttelsieb 303.
Schwarzpulver, gepresstes 198.
Schwefel 104.
Schwefel, Bestimmung von im Eisen 21.
Schwefel, Statistik 115.
Schwefelbarium 148.
Schwefelerze 106.
Schwefelkies, Statistik 116.
Schwefelkiesabbrände 22.
Schwefelkohlenstoff 115.
Schwefelsäure 106.
Schwefelsäure, rauchende 114.
Schwefelsäure, Statistik 116.
Schwefelsäure, Volumgewicht 113.
Schwefelsäure-Anhydrid 115.
Schwefelsäure - Verdampfapparat 112.
Schwefelsäure als Düngemittel 426.
Schwefelwasserstoff 104. 115.
Schweflige Säure 106. 109. 273.
Schwefligsaures Eisenoxydul zur Reinigung von Zuckersäften 274.
Schweineleder 441.
Schweissen von Metallen mit Nickel 96.
Schweisseisenwerke, Statistik 52.
Sectorator 169. 188.
Seide, künstliche 502.
Seife 358.
Seladon-Porcellan 170.
Senf 417.
Siebmaschine 190.
Silbererze 61. 63.
Silber-Legirungen 70.
Silicium im Roheisen 9. 18.
Siliciumkupfer 78.
Soda 123.
Soda in Kugelform 33.
Sodarückstände 127.
Sojabohne 336.
Sorghum-Zucker 298.
Sozolsäure 432.
Specif-Gewicht, Bestimmung 549.
Speiseöle 404.
Spiegeleisen 26. 88.
Spirituosen 410.
Spiritus 335.
Spiritus, Statistik 348.
Spodium 277.
Sprengkraft des Schiesspulvers 199.
Sprengstoffe, Arbeitswert 213.
Sprengstoffe, Untersuchung 212.
Sprengtechnik 211.
Stärke 301.
Stärkebestimmung 406.
Stärkecellulose 304.
Stärketreber 305.
Stärkezucker 305.
Stärkezucker, Statistik 307.
Stahl, Härte desselben 13.
Stahl, Mikrostructur desselben 7.
Stahldraht 45.
Stahlschienen 42.

Stahlsorten, Dichte kohlenstoffarmer 9.
Stearinkerzen 360.
Steine, künstliche 195.
Steine, Schutz gegen Frost 177.
Steingut 172.
Steinkohlen, Statistik 264.
Steinkohlengas 221.
Steinsalz, Statistik 131.
Stickstoffbestimmung 391. 431.
Stickstoffdünger 425.
Strohstoff 510.
Strontian 145.
Strontiumchlorid 150.
Strontiumdihydrat 145.
Strychnin 458.
Sulfat 123.
Sulfitstoff 513.
Sulfoleate und Sulforicinoleate beim Gerben 440.

T.

Tafelglas 161.
Teer, Statistik 501.
Teer-Vorlage 224.
Temperatur in Flammöfen 36.
Temperaturbestimmung in Gasretorten 221.
Temperaturmessung 182.
Terpentin 360.
Tetramethyldiamidobenzophenonsulfosäuren 481.
Tetrazoditolyl 483.
Thebain 456.
Thee 412.
Thermo-Element 545.
Thermometer 538.
Thiobenzidin 490.
Thiobenzophenon 480.
Thiol 467.
Thioparatoluidin 489.
Thomasschlacke 33. 421.
Thone, Bildung derselben 167.
Thonerde 16. 155.
Thonerde, schwefligsaure 272.
Thonerde, Schwindung 183.
Thonerdesulfat 155.
Thonerdeverbindungen, bleichende 102.
Thonröhren 180.
Thonstrangpresse 178.
Thonwaaren, feuerfeste 175.
Thonwaaren, Statistik 186.
Thran 442.
Tiegel aus Magnesia u. s. w. 196.
Toluylenrot 492.
Tolyl-β-naphtylamin 488.
Topinambur 305. 336.
Torf 239.
Trass, künstlicher 192.
Traubenbranntwein 410.
Traubenzucker 305.
Traubenzucker im Leder 433.
Trefusia 403.
Treibofen 68.
Trinkwasser 371.
Triowalzwerke 42.
Trockenapparate 123. 293. 305. 345. 442. 526.
Trockenelement 543.
Trockenöfen 180. 199.
Trockenpresse 190.
Trommelfilter 526.
Tropfbatterie, galvanische 542.
Tropfenzähler 554.
Tropin 459.

U.

Ultramarin 463.
Undichtigkeitsprüfer für Gasleitungen 229.
Universalwalzwerke 41.

V.

Vacuum-Kälte-Maschine 380.
Vacuumpumpe 538.
Vanillezucker 417.
Vaselin 219.
Ventil für Teervorlagen 224.
Verbleien 81.
Verblendsteine 176.
Verdampfapparate 279. 531.
Verdampfpfannen 134.
Verdunstungsmesser 538.
Vergilben des Papieres 511.
Vergolden 166. 171. 207.
Versatzgruben von Gerbereien 439.
Verschlüsse für photographische Objective 522.
Verzinken 90.
Verzinnen 93.
Vigorit 202.
Vriel 202.
Vulcanisiren von Gummi 361.

W.

Waage 549.
Wachs 356.
Wärmeregulator 540.
Wärme, spec. des Eisens 13.

Wärmetönung beim Benetzen pulverförmiger Körper 193.
Walzenpresse 315.
Walzen-Thonröhrenpressen 180.
Walzwerke 41.
Waschmaschinen für Rüben 269.
Waschmittel 503.
Wasser 367.
Wasser für Stärkefabrikation 304.
Wassergas 35. 253.
Wasserglas bei Erzreduction 37.
Wasserreinigung 372.
Wasserstoff 120.
Wasserstoffsuperoxyd 102. 145.
Wasseruntersuchung 375.
Wasserverschluss-Ventil für Coksöfen 245.
Wasserversorgung 371.
Weichparaffine 355.
Wein 310.
Wein aus Sorghum 298.
Weinbereitung und -Behandlung 316.
Weinfärbemittel 317.
Wein, Statistik 319.
Weinuntersuchung 318.
Weissblech 46. 93.
Weissgerberei 439.
Weisspulver 201.
Werkblei, Entsilberung 68. 81.
Whisky 410.
Winderhitzung 25. 27.
Windform für Schmiedefeuer 40.
Wismut, salpetersaures 342.
Wolfram 12.
Wolframsäure 541.
Wollfett 355.
Wünschelrute, elektrische 73.

X.

Xylidine 472.
Xylorcin 474.

Z.

Zellstoffkocher 513.
Zerkleinerungsapparate 169. 188. 525.
Zerstäubungs-Refrigerator 385.
Ziegel, Untersuchung derselben 176.
Ziegelbrennofen 184.
Ziegelpressen 177.
Ziegelschneideapparate 177.
Ziegenmilch 387.
Zimmt 416.
Zink, Bestimmung 83.
Zink, Statistik 91.
Zinkerze, Verhüttung 87.
Zinkofenmuffeln 88.
Zinkplatten, Bleigehalt derselben 84.
Zinksalze 90.
Zinkschaum 68.
Zinksulfid, Rösten 85.
Zinkvitriol, Statistik 117.
Zinkweiss 463.
Zinn 92.
Zinn, Statistik 94.
Zinnsalze 94.
Zirconlicht 239.
Znaimer Geschirr 172.
Zucker 266.
Zucker, Auslaugen dess. aus Rüben 270.
Zucker, Statistik 299.
Zuckerfabriken, Abfälle 426. 430.
Zuckerrohr, Diffusion 297.
Zünder 211.
Zündhölzer 214.
Zünd- und Sprengstoffe, Statistik 214.
Zwillings-Walzwerk 41.

Im Verlage von **Julius Neumann** erschien und ist zu beziehen:

Compendium für Rübenzuckerfabrikanten:

I. Band. **Die Scheidung und Saturation** von O. Grimmer. Preis 1 Mark.

II. Band. **Die Melasse und ihre Verwendung** von einem Praktiker. Preis 1 Mark 80 Pf.

Neuester Verlag von J. F. Bergmann in Wiesbaden.

Illustrirtes Wörterbuch der Eisenbahn-Materialien für Oberbau, Werkstätten, Betrieb und Telegraphie. Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften, Fehler und Fälschungen, Prüfung und Abnahme, Lagerung, Verwendung, Gewichte, Preise. Von **J. Brosius,** Maschinen-Inspector bei der Kgl. Eisenbahndirection Breslau. Preis: M. 7.—. Gebunden M. 8.—.

Technologisches Wörterbuch. I. Band: Deutsch-Englisch-Französisch. *Gewerbe, Civil- und Militär-Baukunst, Artillerie, Maschinenbau, Eisenbahnwesen, Strassen-, Brücken- und Wasserbau, Schiffbau und Schifffahrt, Berg- und Hüttenwesen, Mathematik, Physik, Elektrotechnik, Chemie, Mineralogie u. a. m. umfassend.* Herausgegeben von Dr. **Ernst Röhrig** in Hannover. Vierte Auflage. M. 10.—.

Heusinger-Waldegg's Kalender für Eisenbahntechniker. Fünfzehnte Neubearbeitung, pro 1888, von Reg.-Baumeister **A. W. Meyer.** Leder-Einband, als Brieftasche, nebst geheftetem zweiten Theil. M. 4.—.

Enthält u. A. ein nach Angaben der Eisenbahnbehörden selbst alphabetisch zusammengestelltes **Adressbuch sämmtlicher Eisenbahn-Techniker Deutschlands, der Oesterreich. Monarchie und der Schweiz,** das bei allem **Geschäftsverkehr** sich als zuverlässiges **Nachschlagebuch** bewähren wird.

Carl Heymanns Verlag, Berlin W.

Technisch-Chemisches Jahrbuch 1885–1886. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie vom Juli 1885 bis April 1886. Herausgegeben von Dr. **Rudolf Biedermann.** Achter Jahrgang. Mit 263 in den Text gedruckten Illustrationen.

Gebundene Exemplare dieses Jahrganges sind noch vorräthig und zum Preise von M. 12 zu beziehen.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld in Berlin W.

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Fresenius, Prof. Dr. C. Remigius, **Anl. z. qual. chem. Analyse.** Für Anfänger u. Geübtere bearb. Mit Vorwort von Justus von Liebig. 15. neu bearb. u. verb. Aufl. 2. unver. Abdr. Mit Holzstichen u. einer farb. Tafel. gr. 8°. geh. M. 11.—.

— — **Anl. z. quant. chem. Analyse**, od. d. Lehre v. d. Gewichtsbestimmung u. Scheidung der in d. Pharmacie, d. Künsten, Gewerben u. d. Landwirthschaft häufiger vorkomm. Körper in einf. und zusammenges. Verbindungen. Für Anfänger u. Geübtere bearb. 6. verm. und verb. Aufl. Mit Holzstichen. gr. 8°. geh. 2 Bände. M. 20.—

Graham-Otto's Aus. Lehrb. der Chemie. 5 Bde. Mit zahlr. Holzst gr. 8°. geh.

Erster Band in drei Abtheilgn.: **Physikal. u. theoret. Chemie**, von Dr. A. Horstmann, Dr. H. Landolt und Dr. A. Winkelmann. Dritte, gänzl. umgearb. Aufl. des in den früheren Aufl. von Buff. Kopp und Zamminer bearb Werkes.

Erste Abtheilung: Physikalische Lehren. Von Dr. A. Winkelmann. Mit zahlreichen Holzstichen und einer farbigen Tafel. 1885. M. 13.—.

Zweite Abtheilung: Theoretische Chemie einschl. der Thermochemie. Von Dr. A. Horstmann. 1885. M. 13.—.

Dritte Abtheilung: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Unter Mitwirkung von Prof. Dr. A. Arzruni, Prof. Dr. J. W. Brühl, Prof. Dr. A. Horstmann, Prof. Dr. G. Krüss, Dr. W. Marckwald, Prof. Dr. R. Přibram, Dr. O. Schönrock, herausgegeben von Dr. H. Landolt. gr. 8°. geh.
Erste Hälfte. 1893. M. 10.—.

Zweiter Band: **Anorganische Chemie.** Neu bearbeitet von Prof Dr. A. Michaelis. Fünfte umgearbeitete Auflage. In vier Abtheilungen. 1879—1889. M. 110.—.

Dritter Band: **Organische Chemie.** Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Prof. Dr. Ernst v. Meyer. 1880. (Siehe auch Kolbe.) M. 17.—.

Vierter Band: **Organische Chemie.** Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Von Prof. Dr. Ernst v. Meyer. In 3 Abth. 1881—1884. (Siehe auch Kolbe.) M. 24.—.

Fünfter Band: **Organische Chemie.** Bearbeitet von Prof. Dr. E. v. Meyer und Prof. Dr. A. Weddige in Leipzig und Prof. H. v. Fehling in Stuttgart. In zwei Abtheilungen. 1868—1878. (Siehe auch Kolbe.) Herabgesetzter Preis M. 16.—.

Handbuch der chem. Technologie. In Verb. m. mehr. Gel. u. Technikern herausgeg. v. Dr. **P. A. Bolley** u. Dr. **K. Birnbaum.** Fortges. v. Dr. **C. Engler.** 8 Bde., **in mehrere Gruppen zerfallend.** Mit Kupfertafeln u. Holzstichen. gr. 8°. geh. Erschien. sind 8 Bände. M. 266.80.

Neue Folge. 7 Bände. M. 82.—.

Ausführliche Verzeichnisse hierüber auf Wunsch postfrei.

Muspratt's theoret., prakt. u. analyt. Chemie. In Anwend. auf Künste u. Gewerbe. Encyklopäd. Handb. d. techn. Chemie v. F. **Stohmann** u. **Bruno Kerl. Vierte Auflage** unt. Mitwirkung verschiedener Gelehrten u. Fachmänner. Mit zahlr. Holzstichen. 4°. geh. 8 Bände in Lieferungen à M. 1.20.

Erschienen ist:

Erster Band in 32 Lieferungen. (Aether bis Brom.) Mit 502 eingedr. Holzstichen. 1886—1888. geh. M. 38.40. In Halbfranz geb. M. 41.—.

Zweiter Band in 31 Lieferungen. (Brot bis Essigsäure.) Mit 614 in d. Text eingedr. Holzstichen. 1888—1889. geh. M. 37.20. In Halbfranz geb. M. 39.80.

Dritter Band in 31 Lieferungen. (Fette bis Gummi.) Mit 578 in den Text eingedr. Holzstichen 1889—1891. geh. M. 37.20. In Halbfranz geb. M. 39.80.

Vierter Band in 36 Lieferungen. (Harze und Balsame bis Kupfer.) Mit 709 in den Text eingedr. Holzstichen. 1891—1893. M. 43.20. In Halbfranz geb. M. 45.80.

Einbanddecken in Halbfranz (Deckel mit Leinen überzogen) zu Bd. I—IV à M. 1.40.

Fünfter Band. Lfrg. 1 bis 5 (Leim bis Leuchtstoffe). 1893. M. 6.—.

(Einzeln werden die Lieferungen der 4. Auflage nicht abgegeben, diese sind zur Zeit nur für Subscribenten erhältlich.)

Post, Prof. Dr. Jul., **Chem.-techn. Analyse.** Handb. d. anal. Untersuchgn. z. Beaufsicht. d. chem. Grossbetriebes u. z. Unterrichte. Unt. Mitwirkg verschiedener Gelehrten. Zweite verm. u. verb. Aufl. Mit zahlr. Holzschn. gr. 8°. geh. 1888—1891. Zwei Bände. M. 44.—.

Erster Band. Erste Liefg. (Wasser und Wärme.) M. 3.50. Zweite Liefg. (Industrie der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Fette.) M. 7.50. Dritte Lieferung. (Metalle und Metallsalze.) M. 6.50. Vierte Liefg. (Chemische Grossindustrie: Anorganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk, Kunstdünger.) M. 5.50.

Zweiter Band. Erste Lieferung. (Kalk, Cement, Gyps, Thonwaaren, Glas.) M. 3.—. Zweite Lieferung. (Stärke, Dextrin, Zucker, Gährungsgewerbe.) M. 9.—. Dritte Lieferung. Schluss des Werkes. (Farbstoffe, Färberei, Gerberei, Leim, Explosiv- und Zündstoffe.) M. 9.—.

Schwanert, Prof. Dr. Hugo, **Hülfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner.** Dritte umgearb. Aufl. Mit 6 Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8°. geh. 1891. M. 8.—.

Ausführliche Verzeichnisse stehen postfrei zu Diensten.

Anzeigenanhang zum Techn.-chem. Jahrbuch XV

Verlag von Bernhard Friedrich Voigt in Weimar.

Die fetten Oele

des Pflanzen- u. Tierreiches,

ihre Gewinnung und Reinigung, ihre Eigenschaften und Verwendung.

Ein Handbuch für Fabrikanten, Ingenieure und Chemiker,

enthaltend: Vollständige Beschreibung der Oelgewinnung durch Pressung und Extraktion, sowie der Reinigung und Bleichung der Oele, und ausführliche Schilderung der wichtigeren fetten Oele in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von **Dr. Georg Bornemann,**

Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Mit Atlas von 12 Tafeln, enthaltend 202 Abbildungen.

Fünfte Auflage.
7 Mk. 50 Pf.

Die flüchtigen Oele

des Pflanzenreiches,

ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und Eigenschaften, ihre Untersuchung und Verwendung.

Ein Handbuch für Fabrikanten, Apotheker, Chemiker u. Drogisten,

enthaltend: vollständige Beschreibung der Gewinnung flüchtiger Oele durch Destillation, Pressung und Extraktion, sowie der Methoden zur Parfümgewinnung, und ausführliche Schilderung von 182 flüchtigen Oelen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von **Dr. Georg Bornemann.**

Nebst einem Kapitel: Botanische Betrachtungen über das Vorkommen der ätherischen Oele von

Dr. F. L. Yetters.

Mit einem Atlas von 8 Folliotafeln, enth. 88 Abbildgn. — **geh. 12 Mk.**

Die

natürlichen u. künstlichen Mineralwässer.

Ein Handbuch, enthaltend eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Kapitel der Mineralquellenlehre und Darlegung der Prinzipien der Herstellung künstlicher Mineralwässer, insbesondere der

Nachbildung nat. Mineralwässer

von

Dr. phil. A. Goldberg,

Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten in Chemnitz,

sowie eine gemeinverständliche Darstellung der physiologischen Wirkung der Mineralwässer von

Dr. med. O. Goldberg,

Arzt in Dresden.

Mit 66 Abbildungen.
Gr. 8. Geh. 6 Mark.

Die

Erd-, Mineral- und Lack-Farben,

ihre Darstellung, Prüfung und Anwendung.

Vierte Auflage von

Dr. St. Mierzinski, Fabriksdir.

Mit 52 Holzschnitten. **Geh: 10 Mark.**

Die

Riechstoffe

und ihre Verwendung zur Herstellung von Duftessenzen, Haarölen, Pomaden, Riechkissen etc.

Sechste Auflage.

Von **Dr. St. Mierzinski.**

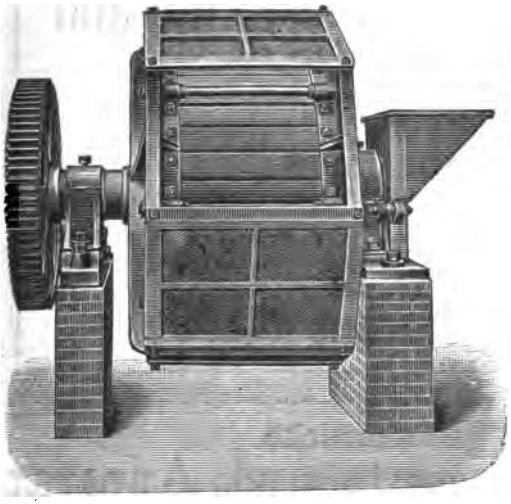
Mit 70 Abbildungen. **Geh: 6 Mark 75 Pf.**

Durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Gebrüder Sachsenberg, Rosslau i. Anh.

Gesellschaft mit beschränkter Haftung.

Maschinenfabrik, Eisengiesserei und Schiffswerft, gegründet 1844.



Kugelmühlen

mit **stetiger Ein-** und **Austragung,** zum Zerkleinern aller harten, trockenen Materialien, wie **Chamotte,** Cement, Erze, **Thomasschlacke** etc., prämiirt mit der silbernen **Kaisermedaille.**

Ziegelpressen zur Herstellung von Mauerziegeln und Verblendern.
Thonröhrenpressen zur Erzeugung von Röhren bis 80 cm lichter Weite mit Muffe.

Thonschneider. Walzwerke etc. Pumpen. Transmissionen.

Dampfmaschinen u. **Dampfkessel** jeder Construction u. Grösse.
Schnelllaufende Dampfmaschinen zum Betriebe von Dynamos.

Carl Heymanns Verlag in Berlin W. 41.

Verbesserung der Gasfeuerung

durch Einführung einer Verbrennung unter konstantem Volumen.

Eine Beleuchtung des neuesten Fortschrittes der Feuertechnik von **Carl Otto.**

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage mit einem ergänzenden Beitrage über Korund von Dr. **C. Doelter,** o. Professor der k. k. Universität Graz.

Mit Abbildungen und einer Tafel.

8°. 40 Seiten. Preis geheftet M. 0.80, postfrei M. 0.85.

Carl Heymanns Verlag, Berlin W.

Repertorium

der

Technischen Journal-Litteratur

Jahrgang 1886 bis 1892.

Im Auftrag des Kaiserlichen Patentamtes
herausgegeben
von

Dr. Rieth

Mitglied des Kaiserlichen Patentamtes.

Die Jahrgänge 1879/81 wurden von Professor **Kerl**, die Jahrgänge 1882/85 von Professor **Biedermann** herausgegeben.

Preis jeden Jahrgangs M. 15,—, bei postfreier Zusendung M. 15,30.

Zur Erleichterung der Anschaffung werden die Jahrgänge 1879/92 statt M. 210 für M. 100 geliefert.

Sämmtliche

Glas-Instrumente und Apparate

für den Laboratoriums- und Fabrikgebrauch

aus sehr widerstandsfähigem Glase

empfehlen

Fritz Fischer & Röwer, Stützerbach, Thüringen

Glas-Instrumentenfabrik.

Ausstellung Erfurt 1893 grosse goldene Staatsmedaille.

Preiscourante gratis und franco.

Braunstein

aus eigener Grube

in Stücken und feinst gemahlen, bis zu 94,45 pCt. Manganoxydgehalt, ohne Eisenoxyd und kohlensauren Kalk, also von höchster Reinheit und Färbekraft (Analyse von Prof. Dr. Seeger, Berlin), giebt jedes Quantum ab

Gewerkschaft Luthersteufe
bei Ilmenau i. Thür.

G. A. Schultze

Berlin S.O.,
Köpnickerstrasse 128.

Thermometer für technische Zwecke. — **Geaichte Alkoholometer, Aräometer** und **Saccharometer.**

Hochofen, Giessereien, Walz-, Stahl-, Emaillirwerk

und

Constructionswerkstätten

DE DIETRICH & CIE.

NIEDERBRONN

(ELSASS).

SPECIALITÄT:

Sämmtliche in der chem. Industrie (Laboratorien, Färbereien, Apotheken) **gebräuchlichen Apparate aus rohem oder emaillirtem Eisenguss,** als *Kufen*, *Wannen* und *Kessel* (emaillirt bis 1100 Liter Inhalt), *Abdampfschalen*, *Destillirblasen*, *Calcinirgefässe*, *Doppelkessel* mit Dampf-, Wasser- und Oelbadheizung, *Montejus*, *emaillirte Röhren* zur Leitung von säurehaltigen Flüssigkeiten, Mineral- und Quellwasser; ferner die bekannten in den Anilinfarben verwendeten **Autoclaven** bis zu den grössten Dimensionen, garantirt und amtlich geprüft bis auf 100 Atm. Druck und darüber, mit oder ohne Email-Einsätzen, nebst allen Nebenapparaten, fertig zum Betriebe.

Ferner noch sämmtliche gangbaren emaillirten Blech-Utensilien als: **Trockenbleche, Eimer, Schöpfer** etc. etc.

Nur beste Materialien werden verwendet: Emaille für chemische Apparate und Kochgeschirr äusserst säurebeständig und metallfrei.

Ueber 1000 Autoclaven an die renomm. Fabriken des In- und Auslandes geliefert.

Höchste Auszeichnung überall, wo ausgestellt wurde.

Werke

zu

Niederbronn, Jägerthal, Rauschendwasser, Zinsweiler, Merzweiler, Mutterhausen, Reichshofen und Luneville.

Gegründet 1685.

Flussäure

in höchster Concentration, **Fluor-Ammonium, -Kalium, -Natrium, Mattsäure-Salz, Mattsäure, Glas-Aetztinte und Deckgrund,** ferner Oxyde von Cobalt, Nickel, Chrom, Kupfer, Eisen, Antimon, Mangan etc. **Unterglasur-Schmelz-Farben** für Porzellan- und Glasmalerei, **Glasuren, Mineralien** u. a. Bedarfsartikel der Glasfabrikation u. keramischen Industrie empfiehlt die **Chem. Fabrik v. Gustav Wilckens** in **Wallersheim** bei Coblenz a. Rhein.
Preisliste wird kostenfrei versandt.

Talcum, blendend weiss, feinst gemahl. u. ausserordentlich fett, sowie auch geringere Sorten; **Graphit,** kohlenstoffreich, sehr fett, in Stücken und in Mehl, liefert aus eigenen Werken und Raffinerien

Eduard Elbogen,
Wien, III.
Hintere Zollamtsstrasse.

Bleiröhren
Walzblei, Zinnröhren
Bleilötharbeiten werden angenommen und sauber ausgeführt.
Alb. Teichelmann,
BERLIN O., Holzmarktstr. 44.

Medaille Chicago 1893. **Wilh. Grüne** Medaille Chicago 1893.
BERLIN S.W., Alte Jakobstr. 130.

Eigene Erfindungen, Patente, Gebrauchsmusterschutz.

Farben und Verzierungen auf **Aluminium** in verschiedenen Farben und Gold eingebrannt.

Glanzgold, Platin und **Lustre-Verzierungen** auf Porzellan, Fayence, Glas, Emaille u. A. schnell durch Bedrucken fesseingebrannt hergestellt.

Elastische Druckplatten aus **Grüne'scher Masse** zum Bezeichnen und Verzieren von Glas, Porcellan, Emaille, Metallen aller Art, für ebene oder gewölbte Flächen. Die Dessins sind in festhaftenden Farben auch durch Einätzen und Einschmelzen herzustellen.

Tableaux für elektrische Telegraphen, Placat-Glasdruck.

Billiger directer Druck auf Flaschen, Büchsen, Gläser u. A.

Pneumagramme. Durch Anhauchen auf die Glasoberfläche hervortretende Bilder, als: Wunderspiegel, Zaubergläser, Wandelbilder, Scherzständer, Hohlgläser.

Süddeutsche
Gummiw.-Fabrik
vorm. **Fr. Petri & Lutze**
Offenbach a. M.
Specialität: Sämmtliche zu chemischen und technischen Zwecken erforderlichen **Hart- und Weichgummi-Fabrikate.**

Zum Versand von **Prospecten, Preislisten, Circularen etc.** empfehle stets neueste
ADRESSEN
aller Länder und Branchen, geschrieben auf Klebezettel, Couverts oder in Kundenregister eingetragen.
Katalog gratis-franco.
Aug. Brode, Adressen-Verlag,
BERLIN S., Annenstr. 25.

Mineralien
zum Verarbeiten in chemischen Laboratorien und für technische Zwecke, sowie einzelne zuverlässig bestimmte Exemplare und systematisch geordnete Sammlungen von Mineralien, Gesteinen, Petrefacten, Krystallmodellen und Dünnschliffen von Gesteinen und Fossilien liefert
Dr. F. Krantz
Rheinisches Mineralien-Contor, BONN a./Rhein.
Geschäftsgründung 1833.
Preislisten stehen auf Wunsch portofrei zu Diensten.

Beste Sorten
inländischen
sowie
fremden
Braunstein-98%
in Stücken und fl. gemahlen
Flussspath, Kalkspath, Feldspath etc. reinste Sorten, **in Stücken und fl. gemahlen** liefert billigst
A. C. Saacke, Hamburg
Mineralien-Im- und Export

Farbwerk Friedrichsfeld
Dr. Paul Remy
Mannheim
Anilinfarben u. Theerproducte.

Hulwa's Abwässer-Reinigung.
Mein durch die **Königliche Regierung zu Breslau amtlich empfohlenes,** seit Jahren vielerorts bei verschiedenartigsten Betrieben bewährtes **Abwässer-Reinigungsverfahren** zeichnet sich überdies durch Einfachheit und Billigkeit aus. Jede Auskunft ertheilt bereitwilligst
Breslau, Tauentzienstrasse 68.
Dr. Franz Hulwa.

Handelsgesellschaft C. KULMIZ

Stammfabrik **Saarau** (Preuss. Schlesien) **Gegründet 1850.**

Filiale **Halbstadt** (Nord-Böhmen, Grenzstation) **Eröffnet 1889.**

Auf zahlreichen Ausstellungen prämiirt.

Abtheilung für **Chamotte-** und **Thonindustrie.**

Feuerfeste Produkte jeglicher Art, hoch**basische** Chamottesteine, **Dinas**steine, **Retorten,** Muffeln, **säurefeste** Steine. **Platten** für **Feinkiesöfen** (nach Malétras, Perret, Delplace), **Herdsteine** und **Falzplatten,** besonders dicht und chemisch widerstandsfähig, für Sulfatöfen und Calciniröfen jeder Gattung. Vollständige Zustellung nach gegebenen oder eigenen Zeichnungen sämmtlicher **Ofen-** und **Feuerungs-Anlagen,** complet ausgeführt zur Inbetriebsetzung, wie: **Retorten**-Oefen, **Kalk**-Oefen, **Glas**-Oefen und Ofen-Anlagen **für die chemische Industrie. Aufbau runder** Schornsteinsäulen aus Radial-Formziegeln. Chamottemörtel, Dinaskitt.

Jährliche **Leistungsfähigkeit:** 60 Millionen Kilo geformte und gebrannte Chamottewaaren.

Verladung auf eigenen **Bahn**geleisen in Saarau und Halbstadt oder **zu Wasser** ab Breslau, Stettin oder Hamburg.

Correspondenz deutsch, englisch, spanisch, italienisch, französisch.

Haarmann & Reimer

Holzminden a. d. Weser.

SPECIALITÄTEN:

Vanillin, Heliotropin, Cumarin.

Begründet 1862.

Telegramm-Adresse: „Schwanitzgummi.“

Fabrik-Marke.

Actiengesellschaft

für Fabrikation technischer Gummiwaaren

C. SCHWANITZ & Co.

Berlin N., Müllerstr. 171a/172

am Bahnhof Wedding

liefert als **Specialität** sämmtliche zur **chemischen Industrie** gehörende **Weich-** und **Hartgummiwaaren** als

Schläuche, Pfropfen, Dichtungsmaterialien, Handschuhe, Fingerlinge, Hartgummiröhren, Hartgummihähne etc.

Ferner

Guttapercha-Eimer, Trichter u. dergl.

Erste Fabrik Deutschlands von Gummitreibriemen nach amerikanischer Methode.

14 erste Preise, goldene u. silberne Medaillen.

Preislisten und Muster gratis und franko.

Dr. ROBERT MUENCKE.

Luisenstr. 58. **BERLIN N.W.** Luisenstr. 58.
Fabrik und Lager
chemischer Apparate und Geräthschaften.
Normal-Instrumente: Aräometer und Thermometer.
Vollständige Einrichtungen und Ergänzungen chem. Laboratorien.
Bakteriologische Apparate. Bodenkundl. Apparate.
Mikroskopische Utensilien. Gasanalytische Apparate.
Stative. Oefen. Gaslampen. Trockenkästen. Wasser-Luftpumpen. Hochdruck-Digestoren. Wasserstrahlgebläse.
Analytische Waagen. Verbrennungsöfen mit Benzinfeuerung.
Neu: Hochgradige Quecksilberthermometer bis 550° C.
Ausführliche illustrirte Preis-Verzeichnisse gratis und franco.

C. SCHLICKEYSEN, BERLIN,
MASCHINEN FÜR ZIEGEL, RÖHREN,
DACHZIEGEL, TORF, MÖRTEL,
BETON, CHAMOTTE, THONWAAREN
UND ERZBRIKETTS.

VON PONCET GLASHÜTTEN-WERKE

Berlin SO., Köpnickerstr. 54.
Fabrik und Lager
aller Glasgefässe u. Apparate
für chemisch-pharmaceutische u. a. technische Zwecke.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
empfehlen sich zur Lieferung von Standgefässen u. Apparaten, zur Einrichtung von Laboratorien, sowie Gefässe zur Verpackung von Chemikalien, Parfümerien etc.
Neu. Filtrirtrichter m. Innenrippen
sehr praktisch.

Wilhelm Zentner

Hanau a. M.
Krystall. Chromsäure, Ammoniumbichromat, Chromoxyd
für Porzellan- u. Glas-Industrie.

Neue
Knochenkohle

in allen Qualitäten und Körnungen
Ia. feinst gemahlen
Beinschwarz
offeriren billigst
Neuschaefer & Funck
Magdeburg.

Etablirt 1837.

C. G. Haubold jr.

Maschinenfabrik, Eisengiesserei und Kupferschmiede,
Chemnitz,
Sachsen.

Grösste Specialfabrik für den Bau von

Centrifugen

aller Systeme

Ia. Referenzen.

Ia. Referenzen.

für **Hand-, Transmissions-** und **Dampfbetrieb,**
sowie mit direktem Antrieb durch **Dynamo.**

Versuche bereitwilligst.

Mehr als 5000 Centrifugen geliefert.

Gebrüder Krause

Wittenberge

Fett- und Oel-Fabrik,

Harz- und Theerdestillation, Mineralöl-Raffinerie,

Eigenes chem. Laboratorium unter Leitung d. Hrn. Dr. J. Mayer.

Prämiirt Wien Weltausstellung 1873, Magdeburg 1880 und anderen Ausstellungen,

empfehlen ihre Erzeugnisse in anerkannt bester Qualität:

Allerbestes Wagenfett, Maschinenöle, consistente Maschinenfette, helle und dunkle Mineralschmieröle und Cylinderöle, Harzöle, Theeröle als Anthracenöl und Creosotöl zur Carbolineumfabrikation; Carbolineum hell u. dunkel, farbiges Carbolineum, rothen Dachlack „Rubrinit", Rostschutzmittel „Protectolin", Asphaltlack, Holztheer, Fasermastix zur Reparatur schadhafter Dächer und zu Isolirungen.

Nach patentirtem Verfahren hergestellte Fettsäure:
„Lanolein", Wollfett und Wolleinfettungsöle,
„Kreosapol", wirksamstes und billigstes Desinfectionsmittel,
„Creolineum", bestes Imprägnirungsmaterial f. Netze, Taue, Segel etc.

Braunstein und Flussspath

empfiehlt in allen Sorten billigst

Christoph Gottlob Foerster

Ilmenau (Thüringen).

Meine Broschüren über Patente und Gebrauchsmuster gratis und franco

PATENT ERWIRKUNG für alle Länder | MUSTER und MARKEN-SCHUTZ. | PATENT VERWERTHUNG für alle Länder

OTTOMAR R. SCHULZ
PATENTBUREAU
Berlin, W. Leipzigerstr. 131.

RATH in allen PATENT-Angelegenheiten. | ANKAUF & Verwerthung guter Erfindungen | VERTRETUNG in allen PATENT-Streitigkeiten.

J. P. SCHMIDT
Civilingenieur
vermittelt
PATENTE
aller Länder
Marken- & Gebrauchsmusterschutz
BERLIN N.W. Charité-Str. 6, a. Karlsplatz.

Vertretung bei Nichtigkeits-Prozessen.

Patent-Verwerthung.

PATENTE
Gebrauchs-Muster

nachgesucht und verwerthet durch
Ed. Marcus, Berlin S.,
Luckauer-Str. 3.

Auszüge aus Patentschriften M. 1,20.
Kostenfreie Auskunft in Patentsachen.

Käufer d. Buch[illegible] Patentgesetz gratis zugesandt.

Gegründet 1874.

BRYDGES & Co.

(Arthur Baermann, Civ.-Ing.)

Berlin N.W. Luisenstrasse 43/44.

Patentanwalte

Patent-, Marken- und Musterschutz in allen Ländern.

Gebrauchsmuster in Deutschland.

Gegründet 1874.

PATENT- technisches und **Verwerthungs-Bureau**

Betche

Berlin S.
Kommandantenstrasse 23.

F. L. SMIDTH & CO.

Ingenieure.

Kopenhagen K. Vestergade 29. **London SW.** 18 Parliament Street, Westminster.

Anlage von **Cementfabriken, Chamottefabriken, Ziegeleien und Kalkwerken,** Trockenöfen, Trockenthürmen und Brennöfen. — Maschinen für Hartzerkleinerung. — Materialuntersuchungen und Begutachtungen.

Dr. C. Otto & Comp.

Dahlhausen a. d. Ruhr.

Fabrik feuerfester Steine.

Prämiirt:

Düsseldorf 1880 (mit der silbernen Preismedaille). **Frankfurt a. M.** 1881 (mit der silbernen Preismedaille).

Antwerpen 1885 (mit der goldenen Preismedaille).

Das Etablissement fertigt **feuerfeste Steine** für alle metallurgischen und chemischen Zwecke und übernimmt die **Anfertigung von Zeichnungen,** sowie den **Bau von Winderhitzern, Kaminen, Ofen-** und **Kessel-Anlagen.**

Insbesondere befasst sich das Etablissement seit Jahren mit der fix und fertigen Herstellung von

Koksöfen neuester Construction

welche **mit oder ohne Gewinnung von Nebenproducten** ausgeführt werden und sich durch **solide Ausführung, gute Haltbarkeit, hohes Ausbringen** und **vorzügliches Product** auszeichnen.

E. Sachsse & Co.
LEIPZIG
Fabrik garantirt reiner
Aetherischer Oele
und Essenzen.
Muster und Preislisten gratis.

Chemisches Laboratorium für Thonindustrie
Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer.
BERLIN NW. 5, Kruppstr. 6.
Special-Untersuchungen für die Ziegel-, Thonwaaren-, Porcellan-, Steingut-, Kalk- und Cementindustrie. **Lieferung von Control-Apparaten, Zugmessern, Zerreiss-Apparaten, Druckfestigkeitsmaschinen für Cementprüfungen, Pyroscope etc.**
Thonindustrie-Zeitung. Bestredigirtes Fachorgan.

C. GERHARDT
Marquart's Lager chem. Utensilien.
Bonn am Rhein.
Glasbläserei zur Herstellung von Präcisions-Instrumenten.
Normalthermometer, feine chemische **Thermometer** und **Thermometer** nach Anschütz aus Normalglas (Jenaer-Glas),
Normalaräometer für spec. Gewicht und **Aräometer** jeder Art,
Capillarimeter, Stalagmometer nach Traube.
Mikroskopirlampen D. R. P. 42818, nach Kochs und Wolz, für Petroleum, für Gas und für Gas mit Glühkörper nach Auer von Welsbach
Chemische Apparate. Physikalische Apparate. Chemikalien.
Illustrirte Preisliste auf Verlangen.

A. Dupré
Chemische Fabrik
Kalk b. Köln (Rhein).
Zinnoxyd Ia chem. rein in feinsten Qualitäten für **Emaillirwerke.**
Zinnasche zu Polirzwecken.
Kupferoxyd u. Kupferoxydul.
Höchste Vollkommenheit der Fabrikate.
Grösste Leistungsfähigkeit.

Mikroskope
und Utensilien f. Mikroskopie, **mikroskopische Präparate** — Büretten u. Pipetten etc. — **Filtrirpapiere** — liefert billigst
Dr. G. Schreiber, Chemnitz i. S.
chemisch-mikroskopisches Laborat.

„CONCORDIA"
chemische Fabrik auf Actien
Leopoldshall-Stassfurt
liefert als Specialität:
Ia. geschmolzenes und crystallisirtes Chlormagnesium ($MgCl_2$) für **Spinnereien, Webereien, Appretur-Anstalten, Brauereien** und **Eisfabriken** (als schwerfrierende Flüssigkeit für Kühlapparate), zur Darstellung von **Magnesia-Steinen** und **-Fliesen,** für **Cementfabriken** etc. etc.
Muster und Preise stehen zu Diensten.
Standmuster befinden sich in der Hamburger Börsen-Musterhalle.

CENTRIFUGEN

für die Zwecke der gesammten chemischen Industrie fertigen als Specialität

Gebrüder Heine in Viersen, Rheinpr.

Mit Säure extrahirte

Blutkohle

in drei Qualitäten mit bis zu 90% Kohlenstoff, bestes Entfärbungsmittel, empfiehlt

H. Flemming, Kalk b. Köln.

Alsing-Trommel-Mühlen

zum Feinmahlen von Chemikalien, Farben, Glasuren, Sand, Quarz etc., bei welcher eine Berührung des Mahlgutes mit Eisen oder sonstigen Metallen vollständig ausgeschlossen ist, mithin auch eine Verunreinigung desselben nicht stattfinden kann, ferner **dänische Quarz-Kugelsteine für Trommel-Mühlen** liefert in anerkannter Güte billig

A. Dinse

Maschinenfabrik, Berlin N.
Müllerstrasse 150 b.

F. Körner vorm. C. F. Paetz

Velpke in Braunschweig

liefert **Glasofensteine** (sog. Magdeburger) sowie für die chemische Industrie aus eigenen Brüchen, in bewährtem Sandsteinmaterial, welches der Hitze und Säure widersteht, auch der Theerkochung nicht bedarf, in Platten bis 3 m.

Chlor- und Brom-Entwickler.

Säurefeste Kasten und Brunnenbehälter

Platten für Chlorkalkkammern und Salzsäurethürme

Canäle für Salzsäure-Condensation und Rinnen.

A. Treffurth

Ilmenau i. Th., empfiehlt

Wissenschaftliche Glas-Instrumente u. Apparate,

sowie Utensilien von Glas, Porzellan u. s. w. in bekannter, den weitgehendsten Anforderungen entsprechender Qualität.

Billigste Bezugsquelle

seit 1877 für

Ammoniak, Salmiakgeist, Chilisalpeter, Phosphate, Knochenkohle und alle **Rohstoffe** und **Halbfabrikate,** sowie **Bergproducte** für die Chemische Industrie

Carl Gronewaldt

Berlin und Hamburg.

Wegelin & Hübner

Maschinenfabrik und Eisengiesserei

Halle a. Saale

liefern als **Specialität** seit 24 Jahren

Luftpumpen mit Ventilen oder **Schieber, letztere mit Vorrichtung für den Ausgleich der schädlichen Räume,** zum Comprimiren und Evacuiren etc. Einrichtungen zum Montejüren mit comprimirter Luft.

Eismaschinen, System Wegelin & Hübner, zur Eiserzeugung, zur Kühlung von Räumen und Flüssigkeiten für chemische Fabriken, Stearin-, Paraffinfabriken etc. etc.

Filterpressen mit und ohne perfecter Aussüssvorrichtung, für Filtration unter Luftabschluss, und mit Wärmvorrichtung. **Monsterfilterpressen.**

Dampfpumpen, Membranpumpen, Kugelventilpumpen in Eisen, Bronce oder Hartblei, für neutrale, saure und sonstige Flüssigkeiten für jede gewünschte Leistung.

Dampfmaschinen von 2 bis 150 HP. bewährter Systeme.

Grosse Wasserhaltungsmaschinen.

Hydraulische Pressen nebst Pumpwerken.

Montejus in Schmiedeeisen und Gusseisen.

Extractionsapparate.

Vacuum-Apparate.

Filterkästen für kaustische Lauge.

Ferner als Specialität:

Complette Einrichtungen von

Farbenfabriken,	**Paraffin- u. Ceresinfabriken,**
Glycerinfabriken,	**Theerdestillationen zur Gewinnung von Anthracen,**
Superphosphatfabriken,	**Extractions-Anlagen,**
Harzdestillationen,	

Kühl- und Eis-Anlagen.

Prospecte und Preislisten gratis.

bei Julius Sittenfeld in Berlin W.